

ТЕРМОЕЛЕКТРИКА

МІЖНАРОДНИЙ НАУКОВИЙ ЖУРНАЛ

Заснований у грудні 1993 р.,
видається 4 рази на рік

№ 4

2023

Редакційна колегія

Головний редактор Л.І. АНАТИЧУК

Л.М. Вихор

А.О. Снарський

В.В. Лисько

Б.І. Стадник

С.В. Мельничук

О.І. Рогачова

Міжнародна редакційна рада

Л.І. Анатичук, *Україна*

Ю. Грін, *Німеччина*

С.П. Ашмонтас, *Литва*

Т. Кадзікава, *Японія*

Ж.К. Теденак, *Франція*

Т. Трітт, *США*

Х.Дж. Голдсмід, *Австралія*

С.О. Філін, *Польща*

Л. Чен, *Китай*

Д. Шарп, *США*

Т. Кайя, *США*

Ю.Г. Гуревич, *Мексика*

Засновники – Національна академія наук України,
Інститут термоелектрики Національної академії
наук та Міністерства освіти і науки України

Свідоцтво про державну реєстрацію – серія КВ № 15496-4068 ПР

Редактори
В.М. Крамар, П.В. Горський

Схвалено до друку Вченою радою Інституту термоелектрики
Національної академії наук та Міністерства освіти і науки України

Адреса редакції:
Україна, 58002, м. Чернівці, Головоштамт, а/с 86
Тел. : + (380-372) 90 31 65.
Факс :+(380-3722) 4 19 17
E-mail: jt@inst.cv.ua
<http://www.jt.inst.cv.ua>

Підписано до друку: 25.12.2023 Формат 70×108/16. Папір офсетний № 1. Друк
офсетний. Ум. друк. арк. 11.5. Обл.-вид. арк. 9.2. Наклад 400 прим. Замовлення 4.

Надруковано з оригінал-макету, виготовленого редакцією журналу «Термоелектрика»,
у типографії видавництва “Букрек”,
Україна, 58000, м. Чернівці, вул. Радищева, 10.

© Інститут термоелектрики Національної академії
наук та Міністерства освіти і науки України, 2023

ЗМІСТ

Теорія

- Маник О.М., Маник Т.О., Білинський-Слотило В.Р.* Теоретичні моделі впорядкованих сплавів термоелектричних матеріалів на основі *Bi-Sb-Te* 5
- Горський П.В.* Демпфування термомеханічних напружень як засіб підвищення циклічної стійкості термоелектричних перетворювачів енергії 17

Матеріалознавство

- Лисько В.В., Ніцович О.В.* Комп'ютерна оптимізація методу вертикальної зонної плавки для виготовлення плоских злитків термоелектричних матеріалів на основі *Bi₂Te₃* 27
- Анатичук Л.І., Лисько В.В., Струсовський К.І.* Комп'ютерні дослідження точності зондового методу вимірювання електричного контактного опору «метал-термоелектричний матеріал» 38

Технології

- Кобилянський Р.Р., Лисько В.В., Прибила А.В., Константинович І.А., Кобилянська А.К., Бухарасва Н.Р., Бойчук В.В.* Технологічні режими виготовлення термоелектричних сенсорів медичного призначення 49
- Кшевецький О.С., Черкез Р.Г., Мазар Ю.І.* Оцінка ефективності частинного випадку процесів тепломасообміну між тепловими насосами і рухомою речовиною. Частина 4 64

УДК 537.32

Маник О.М., канд. фіз.-мат. наук¹

Маник Т.О., канд. фіз.-мат. наук²

Білинський-Слотило В.Р., канд. фіз.-мат. наук¹

¹Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича,
вул. Коцюбинського 2, Чернівці, 58012, Україна;

e-mail: o.manyk@chnu.edu.ua, slotulo@gmail.com

²Військово-технічний університет ім. Ярослава Домбровського,
вул. ген. Сільвестра Каліського, 2, Варшава 46, 00-908, Польща

e-mail: tetjana.manyk@wat.edu.pl

ТЕОРЕТИЧНІ МОДЕЛІ ВПОРЯДКОВУВАНИХ СПЛАВІВ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ *Bi-Sb-Te*

*Розроблено теоретичні моделі впорядковуваних сплавів перспективних термоелектричних матеріалів потрійних систем *Bi-Sb-Te*. Побудовано схеми розподілу фазових областей в таких системах з використанням бінарних діаграм стану вихідних компонентів (*Bi-Sb*, *Bi-Te*, *Sb-Te*). Приведено розрахунки перерозподілу електронної густини, енергії дисоціації та ефективних радіусів хімічних зв'язків, що формують кристалічну структуру *Bi-Sb-Te* в залежності від міжатомних віддалей.*

Ключові слова: теоретичні моделі, хімічний зв'язок, ефективні радіуси, енергія дисоціації, діаграми стану, нееквівалентні гібридні орбіталі (НГО).

Вступ

Сполуки сурми та сполуки телуру вважаються одними з перспективних термоелектричних матеріалів серед бінарних сполук [1]. Залежно від режиму термообробки і способу охолодження, сплави сурми та телуру можуть кристалізуватися у відповідності зі стабільною та метастабільною діаграмами станів [2]. Природа хімічного зв'язку в таких сплавах може змінюватися в межах від металевого до іонного, ковалентного та проміжного.

Враховуючи також, що пошук нових термоелектричних матеріалів все частіше зводиться до необхідності вивчення багатокомпонентних систем, особливо актуальним стає дослідження потрійних систем на основі *Bi-Sb-Te*, як з позицій хімічного зв'язку, так і з позицій діаграм стану. Необхідність проведення таких досліджень зумовлена ще й тим, що потрійні системи складні, нелінійні, а відомі теоретичні підходи для задач фазових перетворень простих систем уже не виявляють умов появи потрібних властивостей з перспективою їх зміни в потрібному напрямку. Послідовної теорії фазових перетворень з позицій хімічного зв'язку ще немає. Це в свою чергу порушує питання про співвідношення фізики і хімії в технологічних дослідженнях.

Фізика відіграє основну роль у сучасному природознавстві. Не тільки квантова механіка, але значно раніше термодинаміка і наука про електрику поклали початок новим напрямкам хімічних та фізико-хімічних досліджень. Виникнення квантової хімії змінило традиційні уявлення про співвідношення цих двох наукових дисциплін.

Існує точка зору, що наукове знання розвивається інтенсивно й екстенсивно. Інтенсивний розвиток означає істотне поглиблення знання, що приводить до нового погляду на природу. На цьому шляху виникла квантова механіка. Потім ці ідеї і концепції, що виникли на шляху інтенсивного розвитку, додаються до нових фактів і використовуються для розв'язання нових завдань. На цьому шляху виникла квантова хімія.

У кожній галузі знання можна виділити одну фундаментальну теорію. Але теорія не складається з одного фундаменту. Нефундаментальні теоретичні побудови (їх називають теоріями середнього ступеня загальності) по-своєму моделюють дійсність і по-своєму вирішують наукові проблеми. Їх можна розглядати як «моделі дійсності», тоді фундаментальні теорії можна назвати «моделями моделей».

Фундаментом сучасної теорії будови речовини є принципи квантової механіки. У ході редукції, що означає зведення складного процесу до більш простого шляхом ускладнення вихідної моделі, квантова механіка обростає наближеними методами, гіпотетичними і модельними уявленнями і «переходить» у квантову хімію [3].

При цьому дещо змінилась вихідна модель квантової механіки («модель атома водню» на «модель молекули водню») і вже в основі теорії не одноцентрова, а двоцентрова задача. У зв'язку з цим квантову хімію часто називають теорією хімічного зв'язку. Тепер уже квантова хімія пояснює і передбачає різноманітні властивості кристалів на основі електронної структури молекул.

У дійсності будова наукового знання ще складніша. Кожна теоретична конструкція середнього ступеня загальності містить у середині себе іншу концепцію середнього ступеня загальності, а та ще більш вузьку і так доки, доки не настане «виродження» теоретичного знання в деякі концепції «здорового глузду».

Саме такий підхід дав можливість об'єднати багаточисельну структуру теоретичних знань в різних областях. При цьому структурним елементом розглядуваної системи вже виступає не атом водню, як вихідна модель при розв'язку рівняння Шредінгера в квантовій механіці, а двоцентрове утворення – модель молекули водню. Таке об'єднання стало можливим завдяки міждисциплінарному синтезу. Основою такого синтезу, згідно [4], є об'єднання електронної, коливної та конфігураційної складової енергії «молекули», як єдиного цілого, як загальна міра різних видів взаємодії. При цьому енергія розглядається як з позиції її організаційної структури, так із позицій функції стану. Це дало можливість провести розрахунки процесів упорядкування в сплавах статистичними методами; закономірностей формування ближнього порядку хімічного зв'язку розплавах – квантово-хімічними методами; перерозподілу електронної густини та енергії дисоціації нееквівалентних хімічних зв'язків в потрібних системах – методами мікроскопічної теорії з використанням розв'язків обернених задач та молекулярних моделей [5].

Дана робота є продовженням комплексних досліджень [4] і присвячена побудові теоретичних моделей упорядкованих сплавів потрібних систем перспективних термоелектричних матеріалів на основі *Bi-Sb-Te*. Новим в дослідженні телуридів та антимонідів було використання методу триангуляції [6]. В хімії цей метод дозволяє провести розподіл потрібних систем на більш прості бінарні з урахуванням закономірностей утворення сполук; утворення твердих розчинів та механічних сумішей. В даній роботі розв'язується обернена задача триангуляції: по відомих діаграмах станів бінарних систем [7] з урахуванням хімічної взаємодії між елементами *Bi*; *Te*; *Sb* побудовано схему розподілу фазових областей для різних ізотермічних перерізів *Bi-Te*, *Bi-Sb*, *Sb-Te* в системі *Bi-Sb-Te*, а параметри фазових перетворень – розраховано теоретично методами квантової хімії.

Теоретичні моделі діаграм стану *Bi-Sb-Te*

При побудові теоретичних моделей *Bi-Sb-Te* необхідно було узагальнити результати експериментальних досліджень бінарних діаграм стану *Bi-Sb*, *Bi-Te* та *Sb-Te* [7]; фізико-хімічних властивостей та результатів досліджень квантових закономірностей вихідних компонентів [2]. Це дасть можливість встановити межі рівноваги фаз в областях рідина-кристал (діаграми плавлення) та передбачити випадки інконгруентного плавлення метастабільних фаз.

У зв'язку з цим вибір вісмуту як складового компонента *Bi-Sb-Te* був невипадковим. Насамперед вісмут входить до складу Bi_2Te_3 – найбільш використовуваного матеріалу в термоелектриці [8]. Крім того, вісмут у сполуках може мати різні ступені окиснення, які можуть приймати значення від -3 до $+5$. Солі п'ятивалентного вісмуту – сильні окиснювачі. На вологому повітрі вісмут покривається шаром оксиду. При високій температурі вісмут згоряє до Bi_2O_3 . В соляній і розбавленій сірчаній кислотах не розчиняється. В азотній кислоті і «царській воді» розчиняється легко.

Добувають вісмут з концентратів піро- або гідрометалургійним способами. Багато вісмуту вилучають з відходів мідних і свинцевих виробництв. Металічний вісмут використовують для виготовлення легкоплавких сплавів, як теплоносії у ядерних реакторах, у приладах різного призначення. Сполуки вісмуту застосовують в медицині як в'язучі антисептичні і адсорбційні засоби для лікування виразки шлунку і кишок, хвороби шкіри і слизових оболонок.

Такий широкий набір фізико-хімічних властивостей *Bi* та можливостей їх змінювати за певних умов дозволяє формувати ближній порядок хімічного зв'язку в сполуках *Bi-Sb-Te* і відповідно фізико-хімічні властивості отриманого матеріалу в потрібному напрямку.

Не випадковим був також вибір сурми, як складової компоненти потрібної системи *Bi-Sb-Te*. Велику цінність мають в наш час дослідження напівпровідникових матеріалів на основі сурми [4]. Підвищена увагу до сурми зумовлена ще й властивими їй поліморфними перетвореннями, оскільки кожній із модифікацій відповідає відповідне поле стійкості діаграми стану, а це приводить до технологічних труднощів.

Сурма відома в чотирьох модифікаціях: звичайній – кристалічній та трьох аморфних – жовтій, чорній та вибуховій. За нормальних умов стійка лише кристалічна сурма, що має ромбоєдричну структуру, $a = 0.45064$ мкм, $\alpha = 57.1^\circ$. Кристали чистої сурми складаються із комірок ромбоєдричної структури, віддаль між атомами всередині яких дорівнює 2.87 \AA , а кути між ковалентними зв'язками – 94° . Плавлення сурми змінює характер зв'язків від ковалентних до металічних. При цьому збільшується координаційне число до шести, а міжатомні віддалі збільшуються з 2.87 \AA до 2.89 \AA . Змінюється також тип кристалічної ґратки – від ромбоєдричної до гексагональної. Гексагональні комірки розміщені так, що найкоротша віддаль між атомами сусідніх шарів дорівнює 3.38 \AA , а періоди ґратки такі $a = 4.307 \text{ \AA}$; $c = 11.127 \text{ \AA}$. Сурма легко утворює сплави з багатьма металами – антимоніди. Найбільш поширеними є антимоніди індію, галію, алюмінію, кобальту, цинку, телуру, кадмію, кальцію, ртуті, хрому, заліза, цезію, калію і натрію.

Крім того, згідно з діаграмою стану (*Bi-Sb*), обидва компоненти (і *Bi* і *Sb*) необмежено розчинні в рідкому та твердому станах і не утворюють хімічних сполук. В той же час діаграми стану *Bi-Te* і *Sb-Te* – це діаграми з евтектиками, де можуть утворюватися як сполуки, так і тверді розчини. У зв'язку з цим було поставлено задачу: провести розрахунки параметрів хімічних зв'язків в залежності від міжатомних віддалей та побудувати схеми розподілу фаз в системі *Bi-Sb-Te*.

При побудові теоретичних моделей було узагальнено результати експериментальних досліджень бінарних систем; фізико-хімічних властивостей та квантових закономірностей вихідних компонентів, що дозволило визначити кількісні співвідношення конгруентного та інконгруентного плавлення.

Отримані результати приведено на рисунках 1 – 4 де введено наступні позначення:

- α – тверда фаза на основі *Bi*;
- β – тверда фаза на основі *Te*;
- γ – тверда фаза на основі *Sb*;
- δ – тверді фази на основі *Bi-Sb*;
- ρ – тверді фази на основі *Sb-Te*;
- ϵ – тверді фази на основі *Bi-Te*;
- σ – тверді фази на основі проміжної сполуки *Bi-Sb-Te*;
- L – рідина.

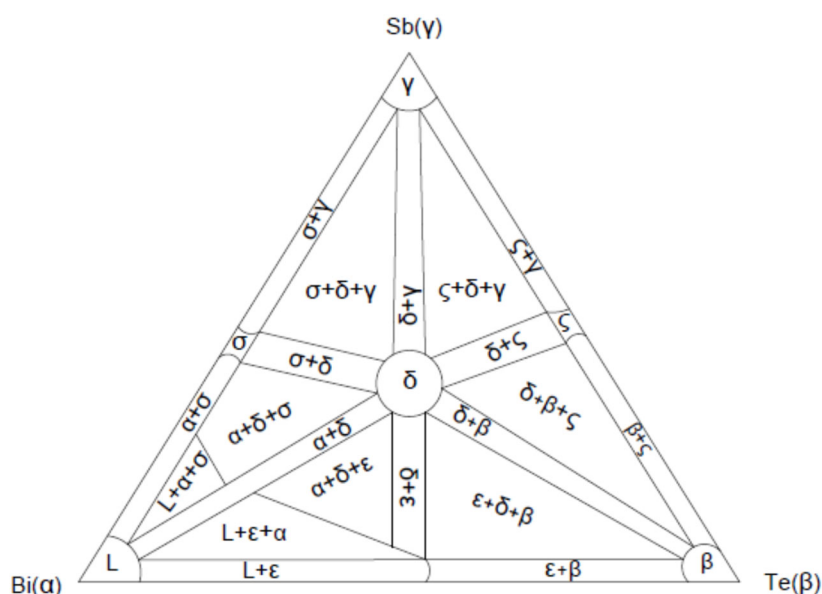


Рис. 1. Схема розподілу фазових областей у твердому стані *Bi-Sb-Te*.

На рис. 1 приведено схему розподілу фазових областей *Bi-Sb-Te* у твердому стані. Такий підхід дав можливість прослідкувати поділ потрійної системи *Bi-Sb-Te* на шість впорядкованих потрійних підсистем. Слід також зауважити, що при наявності додаткових експериментальних даних, число впорядкованих підсистем може бути і більшим. Це дозволяє більш детально досліджувати на вузькому інтервалі концентрацій області евтектик, перитектик, фазові переходи стабільних та метастабільних фаз, формування ближнього порядку хімічного зв'язку в потрійних системах в залежності від міжатомних відстаней.

На рис. 2 приведено ізотермічний переріз при температурі $t = 300$ °С. Ця температура є вищою за температуру плавлення вісмуту (271.3 °С) і нижчою за температуру плавлення телуру (450 °С) та сурми (630.5 °С). Частину перерізу (*Bi-Te*) та (*Bi-Sb*) займає рідина (L), а двофазна рівновага (L, α), (L, ϵ), (L, δ) здійснюється первинними кристаллами α та кристаллами ϵ і β на основі *Bi-Te* та *Bi-Sb*. На відміну від попереднього випадку, на перерізі присутні конодні трикутники з рівноважними фазами ($L + \alpha + \delta$) та ($L + \alpha + \epsilon$), які здійснюються первинними кристаллами на основі сполук *Bi-Sb* та *Bi-Te*. Саме такий поділ потрійних систем на окремі сектори подвійних

діаграм стану дає можливість досліджувати процеси формування ближнього порядку хімічного зв'язку та тонку структуру охолодження і нагріву окремих елементів в залежності від їх оточення в потрійних системах.

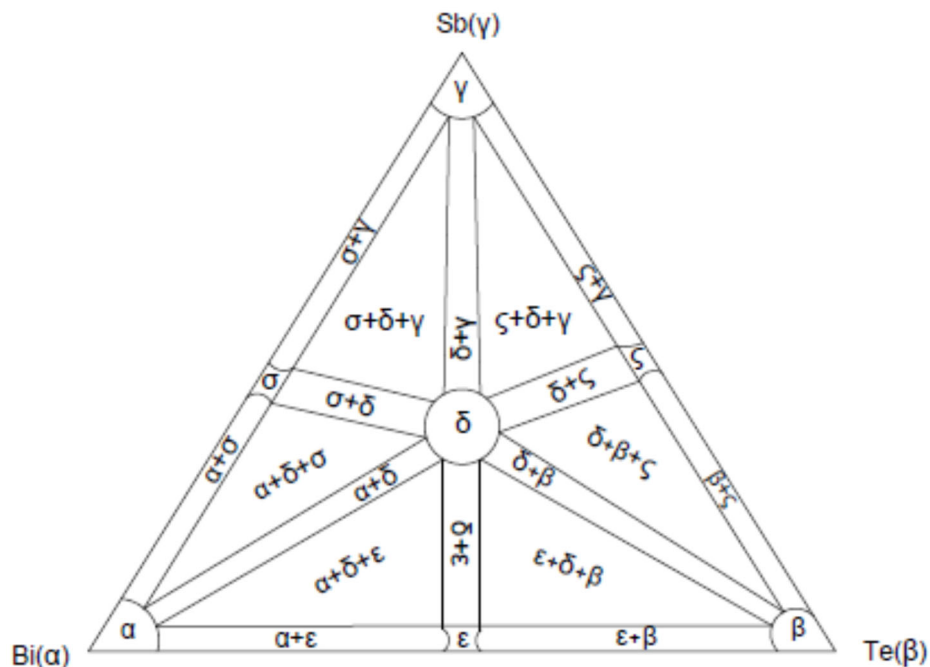


Рис. 2. Ізотермічний переріз Bi-Sb-Te при $t = 300$ °C.

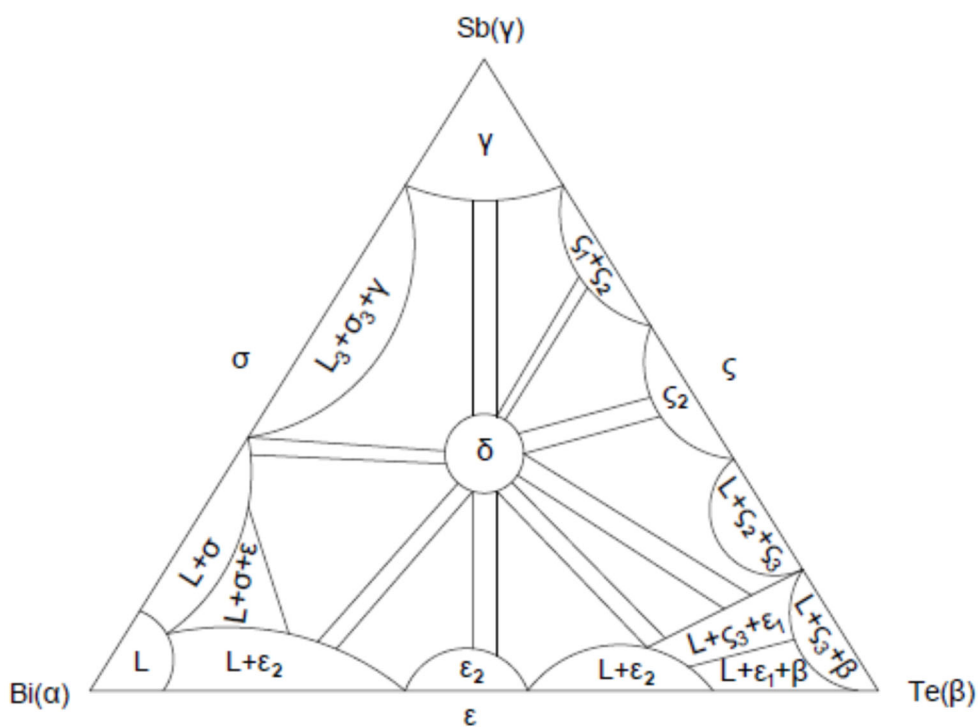


Рис. 3. Ізотермічний переріз Bi-Sb-Te при $t = 425$ °C.

На рис. 3 приведено ізотермічний переріз при температурі $t = 425$ °C, яка є вищою за температуру плавлення вісмуту та вищою за температури евтектик $Bi_{0.1}Te_{0.9}$ ($t = 413$ °C) та

$Sb_{0.1}Te_{0.9}$ ($t = 424$ °C). В цьому випадку рідина L займає більшу частину перерізу ($Bi-Sb$), ніж у попередньому випадку при $t = 300$ °C, а на зміну рівноважним фазам з конодними трикутниками ($L + \alpha + \epsilon$) та ($L + \alpha + \delta$) приходять фази ($L + \epsilon + \delta$).

На перерізі ($Te-Sb$) чітко розмежовуються рівноважні фази ρ_1 ($Sb_{0.72}Te_{0.28}$); ρ_2 ($Sb_{0.4}Te_{0.6}$); ρ_3 ($Sb_{0.1}Te_{0.9}$). При цьому склади фаз ρ_1 і ρ_2 при такій температурі залишаються стабільними і концентрація компонентів γ і ρ відповідає діаграмі стану ($Te-Sb$), а при охолодженні не змінюються. В той же час на ділянці концентрацій телуру від 60 % до 89 %, з пониженням температури від 622 °C до евтектики 425 °C виділяються кристали складу ρ_2 і склад рідини змінюється в сторону збільшення компонента ρ_3 . При цьому на зміну рівноважним фазам ($L + \delta + \rho$) приходять проміжні фази ($L + \rho_3 + \sigma$) та ($L + \sigma + \rho_2$). Це дає можливість досліджувати тонку структуру формування проміжних сполук в потрійних системах в залежності від концентрації вихідних компонентів.

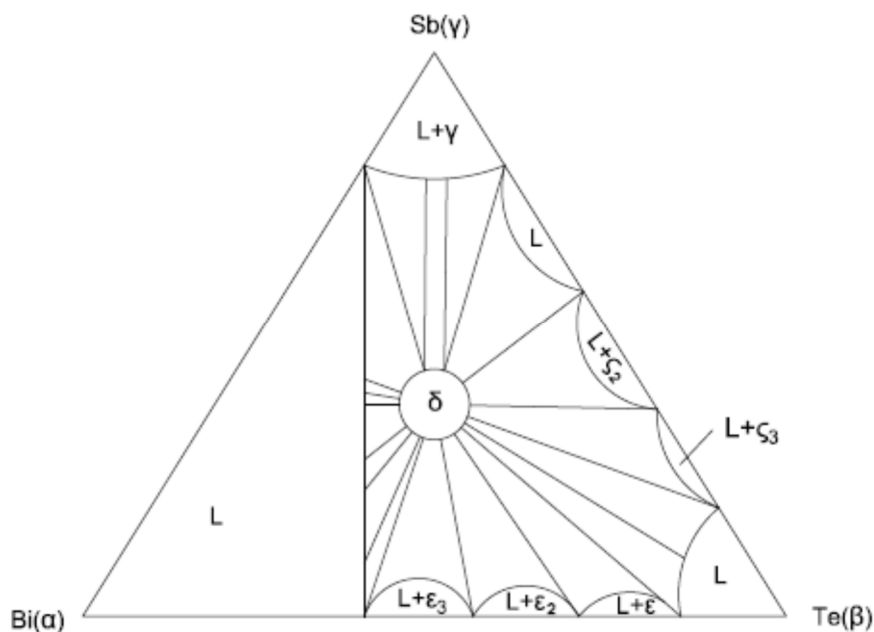


Рис. 4. Ізотермічний переріз $Bi-Sb-Te$ при $t = 550$ °C.

На рис. 4 приведено ізотермічний переріз $Bi-Sb-Te$ при температурі $t = 550$ °C. При цьому на діаграмі $Bi-Sb$ на відрізьку до 75 % Sb спостерігається рідка фаза. На відрізьку 75 – 10 % Sb спостерігається як тверда фаза сурми, так і тверді розчини на основі $Sb-Bi$. Аналогічна ситуація спостерігається на діаграмі $Sb-Te$. Далі 25 – 35% Te – спостерігається рідка фаза. На відрізьку 35 – 75 % Te відбуваються поліморфні перетворення з утворенням Sb_2Te_3 , а далі – рідка фаза. Що стосується діаграми стану $Bi-Te$, то на відрізьку від 30 до 50 % відбуваються поліморфні перетворення з утворенням Bi_2Te_3 , а на двох інших – рідина.

Таким чином, приведені ізотермічні зрізи дозволили:

1. Встановити межі рівноваги фаз їх динаміку зміни в областях рідина кристал та області існування в рівновазі твердих розчинів.
2. Відділити межі діаграм стану евтектичного та перитектичного типу.
3. Передбачити випадки інконгруентного плавлення хімічних сполук різного складу.

Однак, слід відзначити, що самі лише ізотермічні зрізи ще не дають значення параметрів фазових переходів багатокомпонентних систем. Необхідні методи, що поєднують

експериментальні підходи з розрахунками енергії взаємодії в обох фазах при побудові діаграм стану потрійних систем. Це дасть можливість об'єднати емпіричну інформацію про властивості атомів на основі досвіду і традицій кристалохімічного підходу з аналітичними співвідношеннями, що відображають квантові закономірності міжатомної взаємодії; статистичні закономірності – з електронними конфігураціями взаємодіючих атомів та утворенням хімічного зв'язку між ними.

Теоретичні моделі хімічного зв'язку упорядкованих сплавів Bi-Sb-Te

Теоретичний аналіз емпіричних залежностей процесів кристалізації пов'язаний з переглядом поглядів на проблему міжатомної взаємодії. В той же час єдиного кількісного методу розрахунку електронної будови сполук і сплавів на основі як квантово-механічного так і емпіричного підходу ще немає.

З іншого боку, урахування статистичних закономірностей дозволило отримати залежність числа електронів n на зовнішній оболонці атома від радіуса Фермі r_F , а емпіричну інформацію про властивості атомів та іонів можна об'єднати на основі кристалохімічного підходу ввівши представлення про неполяризовані іонні радіуси R_{Un} [9]. Оскільки і функції, в які входять радіуси Фермі $r_F = f(n)$ і рівняння в які входять R_{Un}^1 визначають електронні конфігурації взаємодіючих атомів в залежності від довжини і числа утворюваних ними зв'язків, то все це дає підстави вважати r_F і R_{Un} тотожними і позначати одним символом R_U – ефективні іонні радіуси.

Корисним при пошуках залежності R_U від n виявився взаємозв'язок $tg\alpha = \frac{\Delta lg R_U}{\Delta n}$, де α – кут нахилу прямих в координатах $lg R_U = f(n)$. На останнє слід звернути особливу увагу. Незважаючи на недосконалість, з теоретичної точки зору, емпіричних критеріїв (кристалохімічного радіуса, електронегативності, поляризованості та інших) їх позитивна роль в систематизації експериментальних даних і розвитку представлень про природу міжатомної взаємодії не викликає сумнівів, оскільки визначення чисельних значень цих критеріїв приводиться на основі узагальнення дослідних даних в поєднанні з їх інтерпретацією з позицій квантової хімії, в яких зосереджена важлива інформація про природу міжатомних взаємодій.

Добре узгодження добре узгодження комплексу дослідних даних про різні фізико-хімічні властивості атомів та їх іонів з величинами R_U та $tg\alpha$ дає постульована [9] залежність:

$$lg R_{UA}^x = lg R_{UA}^0 - xt g\alpha, \quad (1)$$

де R_{UA}^0 – радіус атомів А в незбудженому стані, а x – валентність, що дозволяє подолати труднощі теорії хімічного зв'язку і отримати фізично обґрунтований результат міжатомної взаємодії.

Використання іонних радіусів для описання процесів утворення хімічного зв'язку перебудовою валентних оболонок дало можливість записати рівняння (1) у вигляді:

$$lg R_{UA}^{+x} = lg R_{UA}^0 - xt g\alpha_A, \quad (2)$$

$$lg R_{UB}^{-x} = lg R_{UB}^0 + xt g\alpha_B, \quad (3)$$

$$d_1 = R_{UA}^{+x} + R_{UB}^{-x}, \quad (4)$$

де d_1 – між'ядерна відстань А – В.

З позицій кристалохімічного підходу наявність d_{min} і двох можливих значень ефективних зарядів r_{ef} для $d_1 > d_{min}$ обґрунтовується збільшенням між'ядерної відстані при зміні іонності та ковалентності між одними і тими ж партнерами.

Основним недоліком такого підходу є те, що в багатьох випадках між'ядерні відстані (A – B) в кристалічних сполуках і сплавах менші від значення d_{min} і розраховувати заряд іонів по діаграмах $Z_{e\phi} = f(d)$ неможливо. Тому подолати труднощі можна лише відмовившись від способу трактувати розв'язок системи (2) – (4) з точки зору кристалохімічного підходу. Необхідні додаткові критерії, що дозволяють систему (2) – (4) перевести на мову квантової хімії. Необхідно враховувати, що в зоні утворення хімічного зв'язку сферична симетрія електронної густини вихідних компонентів порушена і утворення зв'язків (A – B) супроводжується переходом електронів на інші напрямки міжатомної взаємодії і цей зв'язок стає донорним. Ця умова виконується, якщо вилучення (+ Δe) електронів, чи їх локалізація (– Δe), на даному напрямку зв'язку однаково змінюють значення зарядів, які має дана пара при $d_1 = d_{min}$, тобто $Z_{e\phi}A(B) = Z_{min}A(B) + \left(\frac{\Delta l}{2}\right)$. Ці умови описуються системою рівнянь:

$$d_1 = R_{UA}^{ZA} + R_{UB}^{ZB}, \quad (5)$$

$$\lg R_{UA}^{ZA} = \lg R_{UA}^0 - \left(Z_{minA} + \frac{\Delta e}{2}\right) \text{tg} \alpha_A, \quad (6)$$

$$\lg R_{UB}^{ZB} = \lg R_{UB}^0 - \left(Z_{minB} + \frac{\Delta e}{2}\right) \text{tg} \alpha_B \quad (7)$$

Зовні рівняння (2) – (4) та (5) – (7) подібні, але в дійсності заміна x на $\left(Z_{min} + \frac{\Delta e}{2}\right)$ змінює їх фізичний зміст: якщо функція $d_1 = f(Z_{e\phi})$ згідно (2) – (4) розраховується в наближенні ($Z_A = -Z_B$) і коректна з квантової точки зору лише при $d_1 = d_{min}$, та цього достатньо, щоб система (5) – (7) розв'язувалась при відомому d_1 . Таким чином, врахування квантової інтерпретації емпіричного матеріалу, дозволило отримати вираз для енергії хімічних зв'язків у вигляді:

$$D_{A-B}^i = \left(\frac{C_1(R_{UA}^0 + R_{UB}^0)}{\text{tg} \alpha_A + \text{tg} \alpha_B}\right) \left(\frac{C_2 d_i}{d_i^2 - R_{UA} R_{UB}} - \frac{1}{d_i}\right), \quad (8)$$

де $R_{UA(B)}^0$, $\text{tg} \alpha_{A(B)}$ – коефіцієнти рівнянь (2) – (4) для атомів A і B; R_{UA} і R_{UB} – ефективні радіуси іонів у зв'язках (A-B) довжиною d_i ; i – кількість нееквівалентних міжатомних відстаней в розглядуваних сполуках; C_1 – коефіцієнт, що відображає взаємозв'язок розмірних характеристик міжатомної взаємодії (вимірюється в електрон-вольтах); C_2 – коефіцієнт залежний від кристалічної структури та хімічного зв'язку і вибирається безрозмірним.

Приведені рівняння були використані при розрахунках ефективних зарядів, ефективних радіусів і енергій дисоціації нееквівалентних хімічних зв'язків сполук і сплавів, що входять до складу потрійної системи Bi-Sb-Te.

Результати розрахунків коефіцієнтів рівнянь (2) – (4) R_U^0 та $\text{tg} \alpha$ вихідних компонентів приведені в таблиці 1.

Таблиця 1

Коефіцієнти рівнянь вихідних компонентів.

Z	Елемент	R_U^0 (Å)	tg α
83	Bi	1.63	0.068
52	Te	1.57	0.076
51	Sb	1.45	0.074

Ефективні заряди Δq_i , ефективні радіуси R_{U_i} і енергії дисоціації для найближчих сусідів на різних міжатомних віддальх d_i ($1 \leq i \leq 6$) структурних модифікацій вісмуту приведені в таблиці 2.

Таблиця 2

Ефективні заряди (Δq_i), ефективні радіуси (R_{U_i}) і енергії дисоціації $D(\varphi_i)$
 в залежності від міжатомних відстаней d_i Bi-Bi.

Параметри \ НГО Bi-Bi	Bi-Bi					
	φ_1	φ_2	φ_3	φ_4	φ_5	φ_6
d_i (Å)	2.8	2.9	3.0	3.1	3.2	3.3
$R_{U_i}^{Bi}$ (Å)	1.40	1.45	1.50	1.55	1.60	1.65
Δq_i (φ_i)	+ 0.85	+ 0.70	+ 0.50	+ 0.30	+ 0.10	- 0.10
$D(\varphi_i)$ (eV)	2.8540	2.76	2.66	2.58	2.50	2.42

Результати розрахунків для сурми та телуру приведені в таблицях 3 та 4.

Таблиця 3

Ефективні заряди (Δq_i), ефективні радіуси (R_{U_i}) і енергії дисоціації $D(\varphi_i)$
 в залежності від міжатомних відстаней d_i Sb-Sb.

Параметри \ НГО Sb-Sb	Sb-Sb					
	φ_1	φ_2	φ_3	φ_4	φ_5	φ_6
d_i (Å)	2.8	2.9	3.0	3.1	3.2	3.3
$R_{U_i}^{Sb}$ (Å)	1.40	1.45	1.50	1.55	1.60	1.65
Δq_i (φ_i)	0.2	0	- 0.2	- 0.39	- 0.6	- 0.75
$D(\varphi_i)$ (eV)	2.33	2.25	2.18	2.11	2.04	1.98

Таблиця 4

Ефективні заряди (Δq_i), ефективні радіуси (R_{U_i}) і енергії дисоціації $D(\varphi_i)$
 в залежності від міжатомних відстаней d_i Te-Te.

Параметри \ НГО Te-Te	Te-Te					
	φ_1	φ_2	φ_3	φ_4	φ_5	φ_6
d_i (Å)	2.8	2.9	3.0	3.1	3.2	3.3
$R_{U_i}^{Te}$ (Å)	1.40	1.45	1.50	1.55	1.60	1.65
Δq_i (φ_i)	0.65	0.45	0.26	- 0.01	- 0.11	- 0.28
$D(\varphi_i)$ (eV)	2.46	2.37	2.30	2.22	2.15	2.09

Що стосується вказаних вище параметрів для сполук Sb-Te, Bi-Te та Bi-Sb, то вони приведені в таблицях 5, 6, 7.

Таблиця 5

Ефективні заряди (Δq_i), ефективні радіуси (R_{U_i}) і енергії дисоціації $D(\varphi_i)$
 в залежності від міжатомних відстаней d_i Sb-Te.

Параметри \ НГО Sb-Te	Sb-Te					
	φ_1	φ_2	φ_3	φ_4	φ_5	φ_6
d_i (Å)	2.8	2.9	3.0	3.1	3.2	3.3
$R_{U_i}^{Sb}$ (Å)	1.345	1.444	1.46	1.48	1.53	1.58
$R_{U_i}^{Te}$ (Å)	1.445	1.456	1.54	1.62	1.67	1.72
Δq_i (φ_i)	0.43	0.23	0.03	- 0.16	- 0.32	- 0.52
$D(\varphi_i)$ (eV)	2.39	2.31	2.24	2.16	2.09	2.03

Таблиця 6

Ефективні заряди (Δq_i), ефективні радіуси (R_{U_i}) і енергії дисоціації $D(\varphi_i)$ в залежності від міжатомних відстаней d_i Bi-Te.

Параметри \ НГО Bi-Te	Bi-Te					
	φ_1	φ_2	φ_3	φ_4	φ_5	φ_6
d_i (Å)	2.8	2.9	3.0	3.1	3.2	3.3
$R_{U_i}^{Bi}$ (Å)	1.435	1.485	1.536	1.584	1.653	1.681
$R_{U_i}^{Te}$ (Å)	1.365	1.415	1.464	1.516	1.547	1.619
Δq_i (φ_i)	0.12	0.08	0.05	0.03	-0.001	-0.03
$D(\varphi_i)$ (eV)	2.64	2.57	2.47	2.40	2.31	2.24

Таблиця 7

Ефективні заряди (Δq_i), ефективні радіуси (R_{U_i}) і енергії дисоціації $D(\varphi_i)$ в залежності від міжатомних відстаней d_i Bi-Sb.

Параметри \ НГО Bi-Sb	Bi-Sb					
	φ_1	φ_2	φ_3	φ_4	φ_5	φ_6
d_i (Å)	2.8	2.9	3.0	3.1	3.2	3.3
$R_{U_i}^{Bi}$ (Å)	1.852	1.542	1.583	1.642	1.688	1.742
$R_{U_i}^{Sb}$ (Å)	1.315	1.358	1.417	1.458	1.512	1.558
Δq_i (φ_i)	0.57	0.35	0.2	-0.05	-0.25	-0.45
$D(\varphi_i)$ (eV)	2.57	2.48	2.40	2.32	2.25	2.18

В приведених таблицях значення коефіцієнтів C_1 і C_2 при розрахунках в першому наближенні вибрані рівними одиниці.

Обговорення результатів

Як слідує з отриманих результатів приведених на рисунках (1) – (4) та в таблицях (1) – (7) застосування комплексного підходу до технологічних задач дало можливість побудувати теоретичні моделі, що об'єднують узагальнену експериментальну інформацію на основі аналізу ізотермічних перерізів бінарних діаграм стану Bi-Sb, Bi-Te та Sb-Te при різних температурах, що дозволяє описати фазові переходи; процеси формування хімічного зв'язку потрійних системах Bi-Sb-Te.

Такий підхід дозволив описати процеси формування міжатомної взаємодії на різних технологічних рівнях шляхом узагальнення різнобічних теоретичних досліджень з позиції хімічного зв'язку. Це, насамперед, формування кристалічної структури на основі вихідних компонентів (Bi, Sb, Te), де була врахована інформація про фізико-хімічні властивості та хімічний зв'язок вихідних елементів (таблиці 1 – 4), бінарних сполук на основі комбінації вихідних елементів (Bi-Sb, Bi-Te, Sb-Te) – (таблиці 5 – 7). Новим було те, що в роботі проведено розрахунки залежності параметрів розглянутих хімічних зв'язків від міжатомних відстаней (ефективних радіусів, перерозподілу електронної густини на відповідних хімічних зв'язках та енергії дисоціації зв'язків що формують кристалічну структуру). Це дало можливість встановити межі, коли один і той же хімічний зв'язок в залежності від кристалічної структури та міжатомних віддалей може бути як донорним, так і акцепторним.

Новим в дослідженні потрійних систем *Bi-Sb-Te* було те, що при побудові схеми розподілу фазових областей рівноваги застосовано метод оберненої триангуляції з використанням інформації бінарних сполук вихідних компонентів та їх діаграм стану. Це дало можливість визначити кількісні співвідношення фаз та в областях рідина-кристал відділити межі діаграм евтектичного та перитектичного типу для розв'язання задач стабільних та метастабільних фаз, передбачити випадки конгруентного та інконгруентного плавлення.

Отримані результати можуть бути використані при розробці технологічних режимів отримання нових матеріалів *Bi-Sb-Te*.

Література

1. Anatyshuk L.I. (2003). *Thermoelectric power converters*. Institute of Thermoelectricity, Kyiv: Naukova Dumka.
2. Belotskij D.P., Manik O.N. (1996). On the relationship between thermoelectric materials melts properties and structures and the state diagrams. 1. Regularities of cleavage manifestation in the state diagrams. *J. Thermoelectricity*, 1, 21 – 47.
3. Слета Л.О., Іванов В.В. Квантова хімія. –Харків: Гімназія, 2008. – 443 с.
4. Маник О.М., Маник Т.О., Білинський-Слотило В.Р. Теоретичні моделі упорядковуваних сплавів потрійних систем термоелектричних матеріалів. 1. Хімічний зв'язок та діаграми стану *In-Cd-Sb*. // Термоелектрика. – 2021. – №2. – С. 32 – 42.
5. Маник О.М. Багатофакторний підхід в теоретичному матеріалознавстві // Україна, Чернівці: Прут. – 1999. – 432 с.
6. Барчій І.С., Переш Є.Ю., Різак В.М., Худолій В.О. Гетерогенні рівноваги // Україна, Ужгород: вид. Закарпаття. – 2003. – 211 с.
7. Хансен М., Андерко К. Структура двойних сплавов. – М: Металлургиздат, 1962, т. 1,2.
8. Маник О.М., Маник Т.О., Білинський-Слотило В.Р. Теоретичні моделі упорядковуваних сплавів потрійних систем термоелектричних матеріалів. 2. Хімічний зв'язок та діаграми стану *Bi-Pb-Te* // Термоелектрика. – 2022. – №1. – С. 5 – 15.
9. Prikhodko E.V. (1973). *Sistema nepolarizovannykh ionnykh radiusov i eio ispolzovaniie dlia analiza elektronnoho stroieniia i svoistv veschestv [The system of unpolarized ionic radii and its use for the analysis of the electronic structure and properties of substances]*. Kyiv: Naukova Dumka.

Надійшла до редакції: 26.10.2023.

Manyk O.M., *Cand.Sc (Phys-Math)*¹

Manyk T.O., *Cand.Sc. (Phys-Math)*²

Bilynskiy-Slotylo V.R., *Cand.Sc. (Phys-Math)*¹

¹ Yuriy Fedkovych Chernivtsi National University, 2 Kotsiubynskiy str.,

Chernivtsi, 58012, Ukraine;

e-mail: o.manyk@chnu.edu.ua, slotulo@gmail.com

² Military University of Technology Jaroslaw Dombrowski, str. gene Sylwester Kaliskiego, 2,

Warsaw 46, 00-908, Poland

e-mail: tetjana.manyk@wat.edu.pl

THEORETICAL MODELS OF ORDERED ALLOYS OF THERMOELECTRIC MATERIALS BASED ON *Bi-Sb-Te*

Theoretical models of ordered alloys of promising thermoelectric materials of Bi-Sb-Te ternary systems have been developed. Diagrams of distribution of phase regions in such systems have been constructed using binary state diagrams of the initial components (Bi-Sb, Bi-Te, Sb-Te). Calculations of electron density redistribution, dissociation energy, and effective radii of chemical bonds forming the crystal structure of Bi-Sb-Te depending on interatomic distances are given.

Key words: theoretical models, chemical bond, effective radii, dissociation energy, state diagrams, non-equivalent hybrid orbitals (NHO).

References

1. Anatyshuk L.I. (2003). *Thermoelectric power converters*. Institute of Thermoelectricity, Kyiv: Naukova Dumka.
2. Belotskij D.P., Manik O.N. (1996). On the relationship between thermoelectric materials melts properties and structures and the state diagrams. 1. Regularities of cleavage manifestation in the state diagrams. *J. Thermoelectricity*, 1, 21 – 47.
3. Sleta L.O., Ivanov V.V. (2008). *Kvantova khimia [Quantum chemistry]*. Kharkiv: Gimnaziia [in Ukrainian].
4. Manyk O.M., Manyk T.O., Bilynskiy-Slotylo V.R. (2021). Theoretical models of ordered alloys of ternary systems of thermoelectric materials. 1. Chemical bond and state diagrams of *In-Cd-Sb*. *J. Thermoelectricity*, 2, 32 – 42.
5. Manik O.M. (1999). *Multi-factor approach in theoretical materials science*. Chernivtsi: Prut [in Ukrainian].
6. Barchii I.E., Peresh E.Yu., Rizak V.M., Khudolii V.O. (2003). *Heterogenni rivnovahy [Heterogeneous equilibria]*. Uzhhorod, Zakarpattia Publ. [in Ukrainian].
7. Hansen M., Anderko K. (1962). *Struktura dvoynykh splavov [Structure of double alloys]*. Moscow: Metallurgizdat, v. 1,2.
8. Manyk O.M., Manyk T.O., Bilynskiy-Slotylo V.R. (2022). Theoretical models of ordered alloys of ternary systems of thermoelectric materials. 2. Chemical bond and state diagrams of *Bi-Pb-Te*. *J. Thermoelectricity*, 1, 5 – 15.
9. Prikhodko E.V. (1973). *Sistema nepolarizovannykh ionnykh radiusov i eio ispolzovaniie dlia analiza elektronnoho stroieniia i svoistv veschestv [The system of unpolarized ionic radii and its use for the analysis of the electronic structure and properties of substances]*. Kyiv: Naukova Dumka.

Submitted: 26.10.2023.

Горський П.В., док. фіз.-мат. наук^{1,2}

¹ Інститут термоелектрики НАН та МОН України,
вул. Науки, 1, Чернівці, 58029, Україна;

² Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича,
вул. Коцюбинського 2, Чернівці, 58012, Україна
e-mail: gena.grim@gmail.com



Горський П.В.

ДЕМПФУВАННЯ ТЕРМОМЕХАНІЧНИХ НАПРУЖЕНЬ ЯК ЗАСІБ ПІДВИЩЕННЯ ЦИКЛІЧНОЇ СТІЙКОСТІ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ ПЕРЕТВОРЮВАЧІВ ЕНЕРГІЇ

На основі поєднання методів опору матеріалів з підходом Вейбулла, визначено вимоги до коефіцієнтів жорсткості демпфуючих елементів, які можна використати для зниження термомеханічних напружень у термоелектричних гілках з метою підвищення циклічної стійкості термоелектричних перетворювачів енергії. Обґрунтовано степеневу модель Коффіна-Менсона для залежності фактору прискорення за наявності циклічних температурних впливів від перепаду температури. Результати розрахунків знаходяться не лише у якісній, а й у задовільній кількісній згоді з експериментальними даними.

Ключові слова: циклічна стійкість, термоелектричний перетворювач енергії, термомеханічні напруження, демпфування, опір матеріалів, підхід Вейбулла, міцність на розтріскування, жорсткість пружного елемента.

Вступ

Необхідність демпфування термомеханічних напружень впливає з того, що у разі жорсткого кріплення термоелектричних гілок до керамічних пластин за наявності циклічних температурних впливів у термоелектричних гілках виникають термомеханічні напруження, які істотно перевищують їх тріщиностійкість і істотно знижують ймовірність безвідмовної роботи термоелектричних перетворювачів енергії [1]. Метою статті є визначення вимог до жорсткості демпфуючих елементів з метою отримання прийнятних з точки зору циклічної стійкості та ймовірності безвідмовної роботи термоелектричних перетворювачів енергії механічних напружень у термоелектричних гілках.

1. Фізична модель демпфування термомеханічних напружень і наслідки з неї

Фізичну модель демпфування термомеханічних напружень зображено на рис. 1.

Для визначення вимог до коефіцієнта жорсткості пружного елемента уявимо собі, що термоелектрична гілка розширюється частково вільно. Її температурна деформація на величину x зумовлює силу реакції kx з боку пружного елемента. Цій силі реакції відповідає механічне напруження kx/b^2 , де b сторона поперечного перерізу гілки. З умови механічної рівноваги впливає таке рівняння для визначення x :

$$E \left(\alpha^T \Delta T - \frac{x}{l} \right) = \frac{kx}{b^2}. \quad (1)$$

де E – модуль Юнга термоелектричного матеріалу, α_T – коефіцієнт його лінійного розширення, ΔT – перепад температури на термоелектричній гілці, l – її довжина.

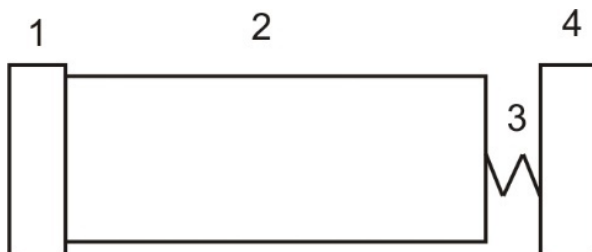


Рис. 1. Фізична модель демпфування термоелектричної гілки по гарячій стороні. 1 – жорстко закріплена кераміка з холодної сторони, 2 – термоелектрична гілка з антидифузійними шарами і комутацією, 3 – пружний елемент; 4 – кераміка з гарячої сторони.

Розв'язуючи (1) і враховуючи узагальнений закон Гука, знайдемо наступний вираз для залишкового механічного напруження, яке зумовлює розтріскування термоелектричної гілки за наявності демпфуючого елемента

$$\sigma_f = \frac{kEl\alpha^T \Delta T}{(Eb^2 + kl)(1 - \nu)} \quad (2)$$

де ν – коефіцієнт Пуассона термоелектричного матеріалу.

Зрозуміло, що якщо пружний елемент є ідеально піддатливим, то $k = 0$, розширення є вільним і, отже, руйнуючі напруження відсутні, а якщо ми маємо ідеально жорстке закріплення, то $k \rightarrow \infty$ і ми отримуємо традиційну формулу для руйнуючого напруження розтріскування при термомеханічних навантаженнях.

Саме це напруження слід підставляти у розподіл Вейбулла при розрахунку імовірності безвідмовної роботи термоелектричного генераторного модуля за наявності циклічних температурних впливів. Враховуючи наявність градієнта температури вздовж гілки і наближено нехтуючи температурною залежністю теплопровідності матеріалу, отримаємо наступний вираз для імовірності безвідмовної роботи модуля за наявності циклічних температурних впливів:

$$P(N_c) = \exp \left\{ - \frac{2N_c N_L b^2 l}{m+1} \left(\frac{kEl\alpha^T \Delta T}{(Eb^2 + kl)(1 - \nu)\sigma_0} \right)^m \right\}, \quad (3)$$

де N_c – кількість циклів нагрівання-охолодження, N_L – кількість гілок у модулі, m та σ_0 – параметри Вейбулла термоелектричного матеріалу. А з формули (3) можна визначити такі показники надійності, як середню циклічну стійкість і γ – відсотковий ресурс циклічної стійкості. Результати цих розрахунків наведено на рис. 2, 3.

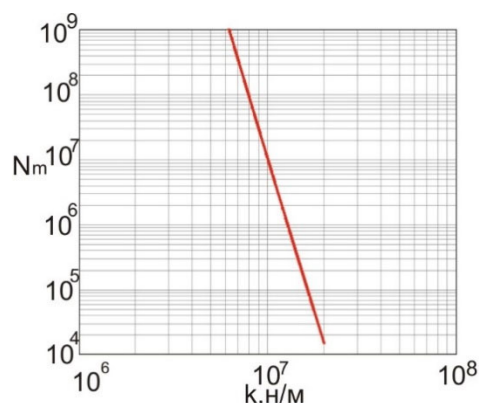


Рис. 2. Прогнозована залежність середньої циклічної стійкості термоелектричних генераторних модулів від коефіцієнта жорсткості пружного елемента.

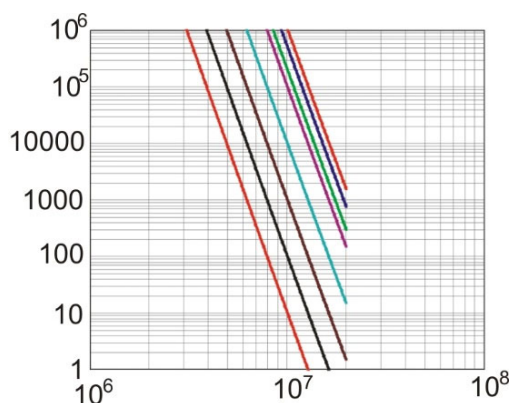


Рис. 3. Прогнозована залежність гамма-відсоткової циклічної стійкості термоелектричних генераторних модулів від коефіцієнта жорсткості пружного елемента у Н/м. Прямі зліва направо відповідають значенням γ , рівним 0.999999, 0.99999, 0.9999, 0.999, 0.99, 0.98, 0.95, 0.9.

На практиці релаксації напруг домагаються або належним вибором припоїв [2], або ж встановленням спеціальних прокладок між керамікою та мідною комутацією [1].

З рисунків видно, що по мірі переходу від абсолютно жорсткого закріплення термоелектричних гілок до закріплення нехай і дуже великої але скінченої жорсткості прогнозована циклічна стійкість термоелектричних перетворювачів енергії дуже стрімко зростає. Це стрімке зростання перш за все зумовлене великим значенням параметру форми m .

Але такий на перший погляд обнадійливий результат перебуває у кардинальній суперечності з підходами, які сформувались і є загальноприйнятими у рамках дисциплін «Опір матеріалів» і «Структурна механіка». Для цих дисциплін ключовою характеристикою матеріалу є його гранична міцність. А ймовірнісний підхід Вейбулла такої характеристики не передбачає. Тому у його рамках навіть за як завгодно великих термомеханічних напружень зберігається нехай і дуже мала, але істотно відмінна від нуля ймовірність збереження цілісності термоелектричної гілки. Але з основних засад опору матеріалів і структурної механіки випливає, що незалежно від показника циклічної стійкості «прийнятний» коефіцієнт жорсткості демпфуючого елемента повинен визначатись лише вимогою, щоб демпфовані термомеханічні напруження не перевищували мінімальної міцності σ_f термоелектричної гілки на розтріскування А вона у відповідності з теорією Грифітса визначається так [3]:

$$\sigma_f = \frac{K_c}{\sqrt{\pi l}}, \quad (4)$$

де K_c – так звана навантажувальна здатність матеріалу термоелектричної гілки», l – довжина термоелектричної гілки вздовж градієнта температури. Але в такому разі виходить, що, наприклад, коефіцієнт жорсткості демпфуючого елемента для термоелектричної гілки на основі телуриду вісмуту у формі куба з ребром 5 мм за перепаду температур 150 °С не повинен перевищувати $1.17 \cdot 10^7$ н/м. А це хоч і відповідає попереднім ймовірнісним оцінкам, ще не створює запасу міцності за тріщиностійкістю. Рекомендацій щодо запасу міцності у [3] для цього випадку немає. Так, наприклад, для запасу міцності рівного 1.5 потрібне значення коефіцієнту жорсткості не більше $7.636 \cdot 10^6$ Н/м, а для 10-кратного запасу міцності потрібне значення коефіцієнту жорсткості не більше $1.106 \cdot 10^6$ Н/м. Для створення особливо великого запасу міцності такий демпфуючий елемент можна виготовити, наприклад, у вигляді мініатюрної пружини з тонкого дроту.

Її коефіцієнт жорсткості у відповідності з [3] дорівнює

$$k = \frac{Ed^4}{16(1+\nu)D^3}, \quad (5)$$

де E та ν – модуль Юнга і коефіцієнт Пуассона матеріалу пружини D та d – діаметри дроту та витка пружини відповідно. З цієї формули випливає, що прийнятне демпфування термомеханічних напружень забезпечує, наприклад, одновиткова пружина з діаметром витка, більшим від діаметру дроту, виготовлена з алюмінієвого дроту діаметром не більше 5.6 мм а демпфування з 10-кратним запасом міцності – з того ж дроту діаметру 3 мм при діаметрі витка 5 мм на жорсткість демпфуючого елемента різко впливає діаметр дроту як правило такі демпфуючі елементи виготовляються з дроту істотно меншого діаметра, тому умова ефективного демпфування виконується добре. А нижня межа діаметру дроту визначається виключно міцністю з'єднання, а, отже, електричного сполучення термоелементів у перетворювачі енергії.

В такому разі можна не дбати про «безпечне» з точки зору механічної стійкості значення теплопровідності, і, отже, термоелектричної добротності та ефективності термоелектричного матеріалу У такому разі прогнозована циклічна стійкість у відповідності з рис. 2 складе не менше 10^7 циклів.

Якщо з такої ж точки зору оцінювати коефіцієнт жорсткості кераміки, враховуючи її модуль Юнга і товщину, то він виходить рівним $2.7 \cdot 10^9$ н/м.

Але пружні елементи можна виготовляти також з гуми або полімерів. Іншим способом зниження термомеханічних напружень є оптимізація геометрії термоелектричних гілок, але сама по собі вона все одно не забезпечує такого їх рівня, який би гарантував прийнятну циклічну стійкість генераторних модулів.

На перший погляд спрогнозована нами циклічна стійкість та допустима жорсткість демпфуючих елементів видаються перебільшеними. Але слід враховувати, що у даному випадку розглядається циклічна стійкість відносно руйнування термоелектричних гілок. Однак і без руйнування циклічні температурні впливи можуть змінювати параметри термоелектричного перетворювача енергії внаслідок таких процесів у термоелектричному матеріалі, які впливають на його термоелектричні характеристики. Це питання детально розглядалось у праці [4] для матеріалів на основі *Si-Ge*, Але вказані процеси не є предметом даного дослідження.

Отримані результати принаймні якісно співпадають з результатами праці [5], де показано, що навища прогнозована надійність отримується тоді, коли гарячий кінець термоелектричної гілки не є жорстко закріпленим, але є притиснутим, оскільки притискання веде до додаткової компенсації термомеханічних напружень.

Торкнемось тепер співставлення наших розрахунків і оцінок циклічної стійкості термоелектричних перетворювачів енергії з експериментальними даними інших авторів. У праці [6] виконувались прискорені циклічні випробування термоелектричних охолоджувальних модулів та аналіз їх відмов на цих випробуваннях. Дослідження показали, що залежність відносної кількості відмов від кількості циклів нагріву-охолодження із задовільною точністю описується кривими Вейбула. При цьому параметри форми кривих не залежать від температури і дорівнюють 3.65877, а параметри масштабу за температурних перепадів 70 і 80 К відповідно дорівнюють 2324.91 і 1830.84 відповідно. При цьому наявність температурного перепаду веде до деформації термоелектричних гілок і вигину кераміки. Тому відмови пояснюються розтріскуванням матеріалу внаслідок циклічної дії згинальних деформацій. Імовірність відмов на рівні 10% спостерігається після 1250 циклів за перепаду 70 К і 1000 циклів за перепаду 80 К. У згаданій праці немає вказівок про вжиття виробниками модулів якихось спеціальних заходів для послаблення термомеханічних напружень.

Але у вигляді розподілу Вейбула можна подати і формулу (3):

$$P(N_c) = \exp\left(-\frac{N_c}{N_0}\right). \quad (4)$$

Параметр форми цього розподілу дорівнює 1, а параметр масштабу визначається так:

$$N_0 = \frac{m+1}{2N_L b^2 l} \left(\frac{(Eb^2 + kl)(1-\nu)\sigma_0}{kEl\alpha^T \Delta T} \right)^m. \quad (5)$$

Введемо деяку ефективну температуру активації відмов, пов'язаних з руйнуванням термоелектричних гілок внаслідок розтріскування, яка дорівнюватиме

$$T_{\text{efc}} = \frac{(Eb^2 + kl)(1-\nu)\sigma_0}{kEl\alpha^T} \left(\frac{m+1}{2N_L b^2 l} \right)^{\frac{1}{m}}. \quad (6)$$

Тоді параметр масштабу можна подати так:

$$N_0 = \left(\frac{T_{\text{efc}}}{\Delta T} \right)^m. \quad (7)$$

З такої точки зору уявляється слушним ввести фактор прискорення відмов через величину, обернену до параметру масштабу:

$$Af = \left(\frac{\Delta T}{T_{\text{efc}}} \right)^m \quad (8)$$

Таке представлення відповідає так званій моделі Коффіна-Менсона. У відповідності з загальним визначенням фактору прискорення у цій моделі його можна подати так:

$$AF = \left(\frac{\Delta T_{ALT}}{\Delta T_{nom}} \right)^m \quad (9)$$

де $\Delta T_{ALT}, \Delta T_{nom}$ – температурні перепади під час прискорених випробувань і у номінальному режимі відповідно.

Таким чином виходить, що якщо циклічна стійкість термоелектричних модулів справді визначається процесами повного руйнування термоелектричних гілок внаслідок розтріскування під впливом термомеханічних напружень, то її залежність від перепаду температур повинна прямо характеризувати розподіл Вейбулла, який визначає «відгук» термоелектричного матеріалу на механічне напруження.

Тепер проаналізуємо, якою мірою такий попередній висновок узгоджується з наявними експериментальними даними. У праці [6] отримано значення $m = 1.78914$ в той час, як у відповідності з [7] повинно бути $m = 10$. Тому відмови під час прискорених випробувань на циклічну стійкість в основному не зумовлені пошаровим розтріскуванням термоелектричних гілок в цілому під впливом термомеханічних напружень. Більше того, відмінність параметру форми розподілу Вейбула, отриманого в ході випробувань, від одиниці свідчить про те, що відмови на послідовних циклах не є незалежними. Таким чином спостережувані відмови істотно залежали від «передісторії» модулів, а це означає що має місце поступовий ріст тріщин втими.

У цьому випадку формулу (5) можна подати так:

$$P(N_c) = \exp \left\{ - \frac{2N_c^\beta N_L b^2 l}{m+1} \left[\frac{kEl\alpha^T \Delta T}{(Eb^2 + kl)(1-\nu)\sigma_0} \right]^m \right\}. \quad (10)$$

Тому з урахуванням процесу росту тріщин параметр масштабу тепер дорівнює:

$$N_0 = \left\{ \frac{m+1}{2N_L b^2 l} \left[\frac{(Eb^2 + kl)(1-\nu)\sigma_0}{kEl\alpha^T \Delta T} \right]^m \right\}^{\frac{1}{\beta}}, \quad (11)$$

і, отже, вираз (9) для фактору прискорення набуває вигляду:

$$AF = \left(\frac{\Delta T_{ALT}}{\Delta T_{nom}} \right)^{\frac{m}{\beta}}. \quad (12)$$

Модулі, які досліджувались у праці [6] містили 254 гілки ця формула відбиває суть моделі Коффіна-Менсона, яка полягає тому, що прискорюючим фактором є перепад температури з'єднаних послідовно. Вважаючи, що дослідження велись без вжиття спеціальних заходів зі зниження термомеханічних напружень, приймаючи розміри гілок рівними $b = 3$ мм, $l = 2$ мм і розглядаючи параметр σ_0 як підганяльний, отримаємо, що досліджувані модулі за перепаду температур 150 К могли б витримати близько 10^6 циклів з імовірністю 0.999, якщо б їм дати можливість майже вільного розширення у гарячий бік, помістивши гілки з цього боку на демпфуючі пружні елементи з коефіцієнтом жорсткості не більше 10^6 Н/м. Відповідний розрахунковий графік циклічної стійкості зображено на рис. 4.

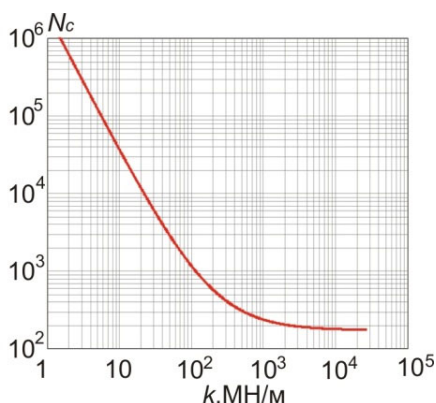


Рис. 4. Прогнозована циклічна стійкість модуля за імовірності безвідмовної роботи рівної 0.999 в залежності від коефіцієнта жорсткості пружного елемента за наявності циклічної втоми.

З порівняння графіків на рис. 3. і 4 видно, що за наявності циклічної втоми вимоги до піддатливості пружного елемента, який демпфує термомеханічні напруження майже у 10 разів зростають. З іншого боку, виходячи з наведеної вище оцінки жорсткості кераміки, зробленої на підставі даних про її модуль Юнга та товщину, можна стверджувати, без додаткового демпфування напружень цей модуль з імовірністю 0.99 витримає лише близько 360 циклів за $\Delta T = 150$ °С. Беручи до уваги фактор прискорення, отримаємо, що за $\Delta T = 80$ °С він з тією ж імовірністю повинен би витримати 1120 циклів, але насправді він витримав 550 циклів. Таке співпадання теорії і експерименту можна вважати прийнятним. Порівняння прогнозу з результатами праці [6] дозволяє зробити висновок, що при виготовленні випробуваних модулів спеціальних заходів для демпфування термомеханічних напружень не вживалось. Наведене співставлення теорії з експериментом є лише орієнтовним і якісним, оскільки детальних даних про геометричні параметри модулів і характеристики використаних матеріалів у праці [6] не наведено.

Розходження результатів прогнозування з експериментальними даними може бути обумовлене також наступними чинниками:

1) розподіл Вейбулла отримано емпіричним шляхом, його параметри знаходяться виключно експериментально і він лише наближено описує статистику руйнування і циклічну втому, а ніяких «перших принципів», які б дозволили отримати більш обґрунтовані розподіли, на сьогодні не існує;

2) внаслідок цього степенева модель Коффіна-Менсона для фактору прискорення при циклічних випробуваннях справедлива лише наближено;

3) при розрахунку імовірності безвідмовної роботи модуля в цілому ми припускаємо, що під час випробувань усі гілки перебувають в однакових умовах і виходять з ладу рівномірно і незалежно;

4) внаслідок цього ми розраховуємо імовірність виходу з ладу однієї гілки і тому припускаємо, що на кераміку не діють згинальні напруження і вона працює виключно на чистий стиск;

5) наявність згинальних напружень у кераміці веде до того, що гілки перебувають у неоднакових умовах, і, отже, імовірності їх виходу з ладу різні, внаслідок чого викладена теорія перестає бути коректною, що істотно ускладнює розрахунки, оскільки потребує визначення напружень в усіх гілках, а не лише в одній.

б) традиційна формула для термомеханічного розтріскуючого напруження шаруватого матеріалу у випадку жорсткого закріплення термоелектричної гілки є ідеалізованою.

Аналіз відмов перш за все засвідчив, що попри наявність значних зсувних термомеханічних напружень у гілках їх пошарового розтріскування не відбулось. В той же час згинальні напруження, викликані температурним градієнтом, зумовили концентрацію напружень у найбільш крихких частинах паяних швів і руйнування припою. Довгочасне функціонування модуля у циклічному режимі веде до появи тріщин втоми, які поступово розповсюджуються і на термоелектричний матеріал. Також було виявлено, що розтріскуванню найбільшою мірою сприяють волога і міграція матеріалів

Таким чином ми бачимо, що ключовим засобом підвищення циклічної стійкості термоелектричних перетворювачів енергії повинен стати не лише і не так пошук прихованих резервів у термоелектричних матеріалах, як нівелювання термомеханічних напружень у термоелектричних гілках за рахунок конструктивних удосконалень перетворювачів. Їх розробники доволі часто ідуть саме таким шляхом [7]. Принагідно зауважимо, що у праці [1] було наголошено на важливості демпфування термомеханічних напружень з метою підвищення циклічної стійкості термоелектричних модулів охолодження, але конкретні вимоги до демпфуючих елементів конструкції термоелектричних перетворювачів енергії не визначались.

Висновки

1. Шляхом поєднання підходу опору матеріалів з підходом Вейбула розроблено теорію демпфування термомеханічних напружень у термоелектричних перетворювачах енергії.

2. Встановлено, що циклічна стійкість термоелектричних перетворювачів енергії істотно зростає у міру підвищення піддатливості пружних демпфуючих елементів. Таке зростання зумовлене великим значенням параметру форми Вейбула термоелектричного матеріалу.

3. Встановлено, що належним вибором коефіцієнта жорсткості, зокрема діаметру дроту і діаметру витків пружних демпфуючих елементів у вигляді циліндричних пружин можна домогтись повної компенсації зумовлених температурним градієнтом, напружень розтріскування термоелектричних гілках тим самим різко підвищити циклічну стійкість термоелектричних перетворювачів енергії. Внаслідок цього можна не дбати про «безпечне» з точки зору термомеханічних напружень розтріскування значення теплопровідності, а, отже, і термоелектричної добротності та ефективності термоелектричного матеріалу Пружний елемент можна виготовити, наприклад, у вигляді одновиткової пружини діаметром 5мм з алюмінієвого дроту діаметром не більше 3 мм. Оскільки на практиці застосовується дріт істотно меншого діаметру, то нижня границя цього діаметру визначається вже не вимогою компенсації термомеханічних напружень, яка гарантовано з істотним запасом виконується, а його значенням, мінімально допустимим з точки зору міцності з'єднання.

4. Результати розрахунків знаходяться не лише у якісній, а й у задовільній кількісній згоді з наявними експериментальними даними.

5. Обґрунтовано степеневу модель Коффіна-Менсона залежності фактору прискорення при циклічних випробуваннях термоелектричних перетворювачів енергії від перепаду температур сфера її застосовності така ж, як і підходу Вейбула, який пов'язує ймовірність збереження цілісності термоелектричної гілки з механічними напруженнями в ній Парвметри Вейбула термоелектричного матеріалу визначаються суто експериментально Модель Коффіна-Менсона з прийнятною точністю виконується на практиці

Література

1. Анагичук Л.І., Балазюк В.М., Лусте О.Я., Малишко В.В., Михальченко В.П. Про підвищення циклічної стійкості термоелектричних модулів охолодження. // Термоелектрика. – 2003. – № 4. – С. 71 – 75.
2. Setty K., Sabbarayan G., Nguyen L. (2005). Power cycling reliability, failure analysis and acceleration factors of Pb-free solder joints. *Proceedings Electronic components and Technology Conference*, P. 907 – 915.
3. Писаренко Г.С., Квітка О.Л., Уманський Е.С. *Опір матеріалів: підручник / за ред. Г.С. Писаренка*. К.: Вища школа, 2004, 655 с.
4. Сабо Є.П. Механізми, що визначають ресурсні можливості термоелектричних перетворювачів. // Термоелектрика. – 2006. – № 2. – С. 59 – 70.
5. Karri N.K., Mo C. (2018). Reliable thermoelectric module design under opposing requirements from structural and thermoelectric considerations. *Journal of Electronic Materials*, 47, 3127 – 3135.
6. Park W., Barako M.T., Marconnet A.M., Asheghi M., Goodson K.E. (2012). Effect of thermal cycling on commercial thermoelectric modules. *13th IEEE ITherm Conference*. (San Diego, CA, USA, 30 May 2012 – 01 June 2012).
7. Wereszczak A.A., Case E.D. (2015). *Mechanical response of thermoelectric materials*. Oak Ridge, TN: ORNL/TM-2015/227, U.S. Department of Energy.
8. *US Patent No 4011104* (1977). A. Basilius. Thermoelectric system.

Надійшла до редакції: 10.10.2023.

Gorskyi P.V., DSc. (Phys-Math)^{1,2}¹ Institute of Thermoelectricity of the NAS and MES of Ukraine, 1 Nauky str., Chernivtsi, 58029, Ukraine;² Yuriy Fedkovych Chernivtsi National University, 2 Kotsiubynskiyi str., Chernivtsi, 58012, Ukraine
*e-mail: gena.grim@gmail.com***DAMPING OF THERMOMECHANICAL STRESSES AS A MEANS
OF INCREASING THE CYCLIC STABILITY
OF THERMOELECTRIC ENERGY CONVERTERS**

Based on a combination of the strength of materials methods with the Weibull approach, the requirements for the rigidity coefficients of damping elements are determined, which can be used to reduce thermomechanical stresses in thermoelectric legs in order to increase the cyclic stability of thermoelectric energy converters. The Coffin-Manson power model for the dependence of the acceleration factor on the temperature difference in the presence of cyclic temperature effects is substantiated. The calculation results are not only in qualitative but also in satisfactory quantitative agreement with the experimental data.

Key words: cyclic stability, thermoelectric energy converter, thermomechanical stresses, damping, strength of materials, Weibull approach, cracking strength, rigidity of elastic element.

References

1. Anatyshuk L.I., Balaziuk V.M., Luste O.J., Malyshko V.V., Mikhalchenko V.P. (2003). On increasing the cyclic stability of thermoelectric cooling modules. *J. Thermoelectricity*, 4, 71 – 75.
2. Setty K., Sabbarayan G., Nguyen L. (2005). Power cycling reliability, failure analysis and acceleration factors of Pb-free solder joints. *Proceedings Electronic components and Technology Conference*, P. 907 – 915.
3. Pisarenko H.S., Kvitka O.L., Umanskyi E.S. (2004). *Strength of materials: manual*. Kyiv: Vyshcha shkola.
4. Sabo E.P. (2006). Mechanisms that determine the resource capabilities of thermoelectric converters. *J. Thermoelectricity*, 2, 59 – 70.
5. Karri N.K., Mo C. (2018). Reliable thermoelectric module design under opposing requirements from structural and thermoelectric considerations. *Journal of Electronic Materials*, 47, 3127 – 3135.
6. Park W., Barako M.T., Marconnet A.M., Asheghi M., Goodson K.E. (2012). Effect of thermal cycling on commercial thermoelectric modules. *13th IEEE IThERM Conference*. (San Diego, CA, USA, 30 May 2012 – 01 June 2012).
7. Wereszczak A.A., Case E.D. (2015). *Mechanical response of thermoelectric materials*. Oak Ridge, TN: ORNL/TM-2015/227, U.S. Department of Energy.
8. *US Patent No 4011104* (1977). A. Basilius. Thermoelectric system.

Submitted: 10.10.2023.

УДК 537.32



Лисько В.В.

Лисько В.В., канд. фіз.-мат. наук^{1,2}

Ніцович О.В., канд. фіз.-мат. наук¹



Ніцович О.В.

¹ Інститут термоелектрики НАН та МОН України,
вул. Науки, 1, Чернівці, 58029, Україна;

² Чернівецький національний університет імені Юрія
Федьковича,

вул. Коцюбинського 2, Чернівці, 58012, Україна

e-mail: anatysh@gmail.com

КОМП'ЮТЕРНА ОПТИМІЗАЦІЯ МЕТОДУ ВЕРТИКАЛЬНОЇ ЗОННОЇ ПЛАВКИ ДЛЯ ВИГОТОВЛЕННЯ ПЛОСКИХ ЗЛИТКІВ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ Bi_2Te_3

Представлено результати комп'ютерного моделювання процесу виготовлення плоских злитків термоелектричних матеріалів на основі Bi_2Te_3 методом вертикальної зонної плавки. Наведено залежності форми фронту кристалізації від геометричних розмірів нагрівника та холодильників, їх температур, швидкості руху та інших технологічних параметрів. Проведено багатофакторну комп'ютерну оптимізацію технологічних режимів та конструкції обладнання для вирощування плоских злитків термоелектричних матеріалів на основі Bi_2Te_3 . Бібл. 20, рис. 14.

Ключові слова: моделювання, вертикальна зонна плавка, термоелектричний матеріал, телурид вісмуту.

Вступ

Термоелектрика знаходить все більше практичних застосувань у різних галузях. За оцінками [1] ринок термоелектричної продукції на сьогодні складає понад 800 млн. доларів США і щороку зростає орієнтовно на 9%. Випускається понад 55 млн. термоелектричних модулів. При цьому основними при їх виготовленні залишаються термоелектричні матеріали на основі $Bi-Te$.

Особливо перспективними є автономні термоелектричні джерела електрики, що працюють від тепла спалювання довільного палива, і можуть застосовуватись в якості автономних малопотужних джерел електрики для живлення апаратури різного призначення. Вони мають високий ресурс роботи, володіють підвищеною надійністю та стійкістю до кліматичних і ударних навантажень, є універсальними, безшумними в роботі та зручними в експлуатації. Над створенням таких джерел активно працюють вчені та інженери багатьох країн. Термоелектричні генератори електричною потужністю 2 – 20 Вт, що призначені для зарядки мобільних телефонів, MP3-плеєрів, навігаторів під час мандрівок та туристичних походів розроблено рядом закордонних фірм (TES, Power Pot, Biolite) [2-7]. Розроблено також термоелектричні генератори, робота яких заснована на використанні тепла від печей на твердому паливі [8 – 10]. Вони серійно виробляються рядом підприємств [10 – 12]. При цьому, головною перешкодою для їх широкого практичного використання є відносно висока вартість, в першу чергу зумовлена високою вартістю термоелектричного матеріалу, з якого вони виготовлені. Тому вдосконаленню методів отримання термоелектричних матеріалів на основі $Bi-Te$ приділяється багато уваги [13 – 18].

Однією з можливостей зниження вартості матеріалу та зменшення технологічного браку при розрізанні злитків на термоелементи є виготовлення злитків у вигляді плоских стрижнів. Створення технології виготовлення таких злитків вимагає проведення багатопараметричної оптимізації керованих параметрів процесу вирощування.

У роботі [19] наведено результати створення комп'ютерної моделі процесу виготовлення плоских злитків термоелектричних матеріалів методом вертикальної зонної плавки, що є одним із найпоширеніших промислових методів вирощування полікристалічних термоелектричних матеріалів на основі *Bi-Te*.

Метою цієї роботи є багатфакторна комп'ютерна оптимізація технологічних режимів та конструкції обладнання для виготовлення плоских злитків термоелектричних матеріалів на основі *Bi₂Te₃*.

1. Фізична, математична та комп'ютерна моделі процесу вертикальної зонної плавки

На якість термоелектричного матеріалу, отриманого методом вертикальної зонної плавки, впливають різні фактори, наприклад: коефіцієнт розподілу домішки; довжина розплавленої зони; швидкість руху зони; ступінь перемішування розплавленої зони; температура нагрівача тощо. Основною технологічною характеристикою росту є кривизна фронту кристалізації, що визначається величинами радіального і осевого градієнтів температури в злитку при вирощуванні.

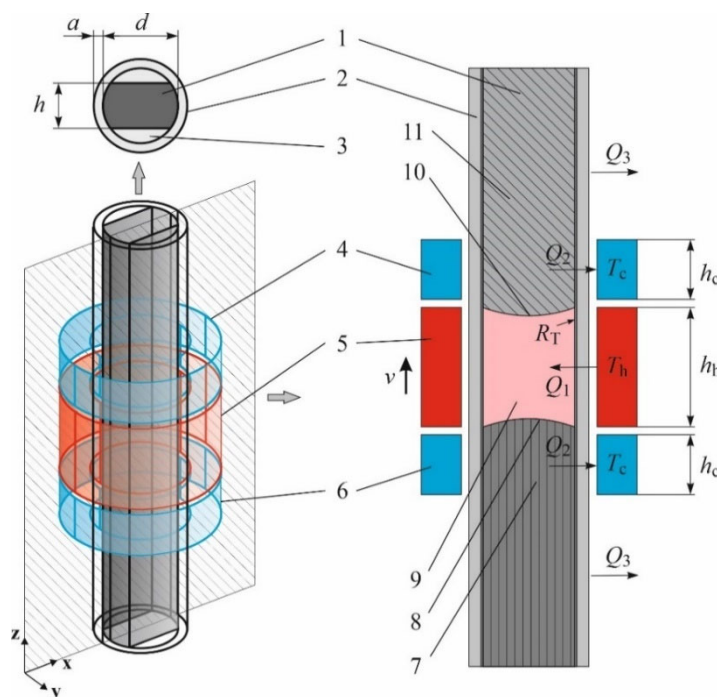


Рис. 1. Фізична модель вирощування термоелектричних матеріалів методом вертикальної зонної плавки: 1 – термоелектричний матеріал; 2 – контейнер; 3 – кварцові вставки; 4, 6 – охолоджувачі; 5 – нагрівник; 7 – матеріал в твердій фазі (структурно орієнтований кристал); 8 – фронт кристалізації; 9 – зона розплаву; 10 – фронт розплаву; 11 – матеріал в твердій фазі (полікристал).

Форма фронту кристалізації може бути опуклою в рідку фазу, плоскою або увігнутою в тверду фазу. Найбільш сприятливим для вирощування монокристалів з низькою щільністю

дефектів є плоский фронт кристалізації. Для створення комп'ютерної моделі процесу вирощування плоских злитків термоелектричних матеріалів на основі Bi_2Te_3 , що дозволяє досліджувати залежності форми фронту кристалізації від різноманітних технологічних параметрів, побудовано фізичну модель, наведену на рис. 1. На рисунку зображено фрагмент злитка, що включає полікристалічний матеріал 11, розплавлену зону 9 та монокристал 7. Злиток поміщено в контейнер 2. За допомогою нагрівника 5 та системи охолоджувачів 4 та 6, формується розплавлена зона 9, яка, переміщуючись разом із нагрівником вздовж злитку, забезпечує плавлення полікристалу та кристалізацію розплаву нижче границі 8, яку називають фронтом кристалізації.

Для комп'ютерного моделювання процесу вирощування термоелектричного матеріалу Bi_2Te_3 використовувався пакет прикладних програм COMSOL Multiphysics [20].

Розподіл температури в досліджуваному зразку знаходиться із вирішення диференціального рівняння теплопровідності, доповненого залежностями фізичних властивостей досліджуваного матеріалу, як функції від фазового стану в даній точці при заданій температурі:

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} + \rho C_p u \nabla T + \nabla q = Q, \quad (1)$$

$$q = -\kappa \nabla T, \quad (2)$$

$$\rho = \theta \rho_{phase1} + (1 - \theta) \rho_{phase2}, \quad (3)$$

$$C_p = \frac{1}{2} \left(\theta \rho_{phase1} C_{p_{phase1}} + (1 - \theta) \rho_{phase2} C_{p_{phase2}} \right) + L \frac{d\alpha_m}{dT}, \quad (4)$$

$$\alpha_m = \frac{1}{2} \cdot \frac{(1-\theta)\rho_{phase2} - \theta\rho_{phase1}}{\theta\rho_{phase1} + (1-\theta)\rho_{phase2}}, \quad (5)$$

$$\kappa = \theta \kappa_{phase1} + (1 - \theta) \kappa_{phase2}, \quad (6)$$

де ρ – густина, C_p – теплоємність матеріалу, κ – теплопровідність, u – швидкість руху середовища, яка в досліджуваній задачі рівна нулю, T – температура, θ – співвідношення фаз при даній температурі, α_m – масове відношення між фазами, L – прихована теплота фазового переходу, Q – зовнішній тепловий потік. Індеси *phase1* та *phase2* вказують до якої фази відносяться властивості, тверда фаза чи рідка, відповідно.

При моделюванні зонної плавки розглядався стаціонарний режим, тобто рух теплового вузла, що включає нагрівник та охолоджувачі, не враховувався. Відомо, що кристали на основі телуриду вісмуту вирощують зі швидкістю 1.5 – 2.5 см/год. Оцінивши час, необхідний системі для досягнення теплової рівноваги, було визначено, що за цей час нагрівник зміститься менше ніж на 0.2 мм. Втрати тепла на даній ділянці будуть на два порядки меншими за тепло, що передається від теплового вузла ампулі. Таким чином, цими втратами можна знехтувати при комп'ютерному моделюванні, оскільки вони мало вплинуть на загальний розподіл температур.

Для проведення розрахунків у створеній комп'ютерній моделі задаються геометричні розміри елементів системи, температури нагрівника та охолоджувачів, температури ліквідусу та солідусу термоелектричного матеріалу на основі Bi_2Te_3 , а також температурні залежності властивостей вирощуваного матеріалу.

2. Результати комп'ютерної оптимізації

На рис. 2 наведено приклад форми фронту кристалізації, отриманий моделюванням за описаною вище методикою для випадку плоского злитка товщиною 12 мм при діаметрі контейнера $d = 24$ мм, висотах нагрівача $h_h = 72$ мм та холодильника $h_c = 24$ мм (висота нагрівача рівна $3d$, холодильника – $1d$), температурі нагрівника $T_h = 760$ °С, температура холодильників $T_c = 30$ °С.

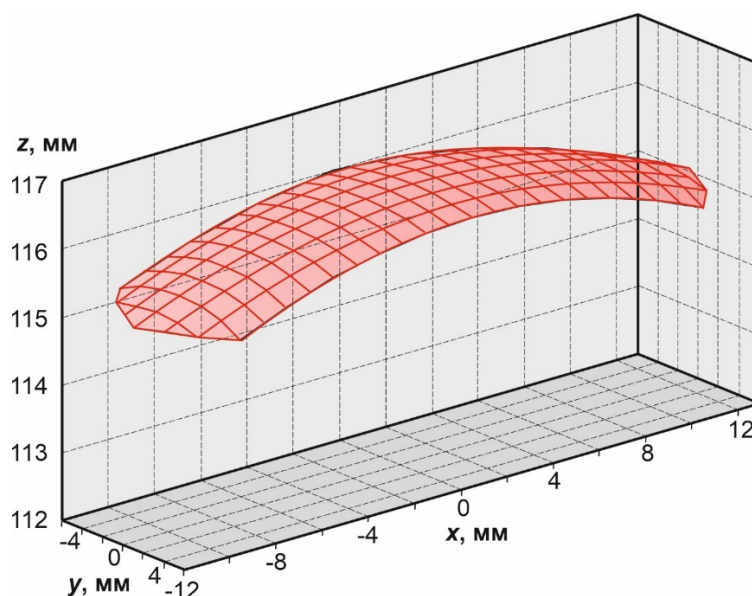


Рис. 2. Приклад форми фронту кристалізації (для плоского злитка товщиною $h = 12$ мм, діаметру контейнера $d = 24$ мм, висот нагрівача $h_h = 72$ мм та холодильника $h_c = 24$ мм, температури нагрівника $T_h = 760$ °С).

Форму фронту кристалізації у перерізах YZ ($x = 0$) та XZ ($y = 0$) при різних розмірах злитку, нагрівника та холодильників, а також різних температурах нагрівника показано на рис. 3 – 13.

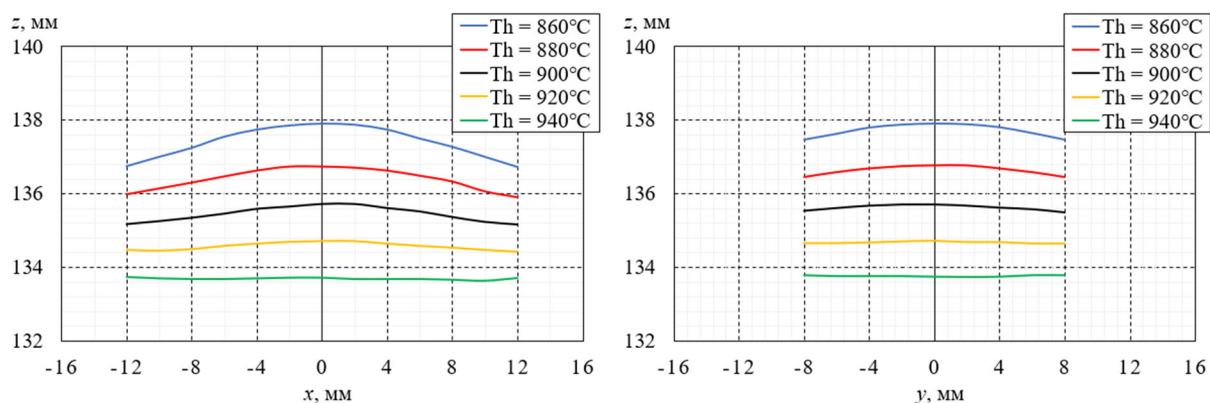


Рис. 3. Форма фронту кристалізації у перерізах XZ ($y = 0$) та YZ ($x = 0$) для різних температур нагрівника T_h (при товщині злитка $h = 16$ мм, діаметрі контейнера $d = 24$ мм, висоті нагрівача $h_h = 1d = 24$ мм, висоті холодильника $h_c = 1d = 24$ мм).

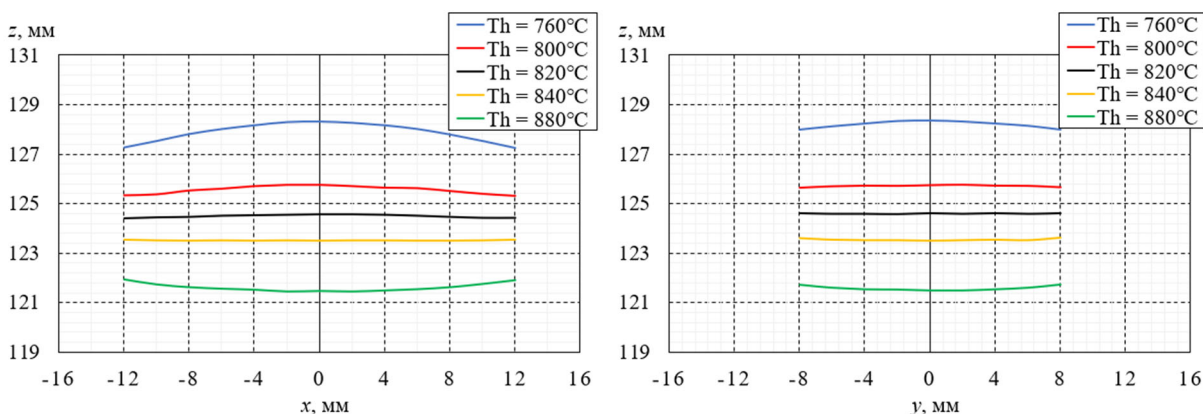


Рис. 4. Форма фронту кристалізації у перерізах XZ ($y = 0$) та YZ ($x = 0$) для різних температур нагрівника T_h (при товщині злитка $h = 16$ мм, діаметрі контейнера $d = 24$ мм, висоті нагрівача $h_h = 2d = 48$ мм, висоті холодильника $h_c = 1d = 24$ мм).

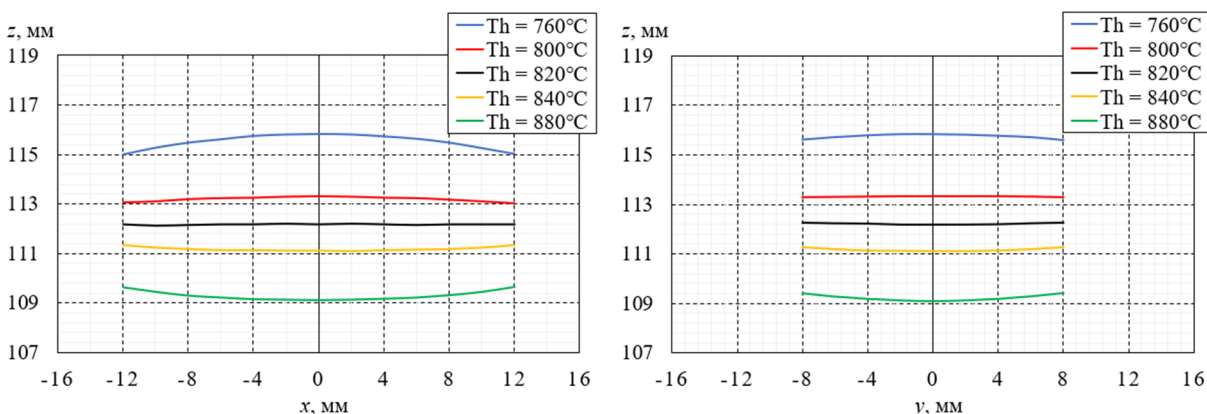


Рис. 5. Форма фронту кристалізації у перерізах XZ ($y = 0$) та YZ ($x = 0$) для різних температур нагрівника T_h (при товщині злитка $h = 16$ мм, діаметрі контейнера $d = 24$ мм, висоті нагрівача $h_h = 3d = 72$ мм, висоті холодильника $h_c = 1d = 24$ мм).

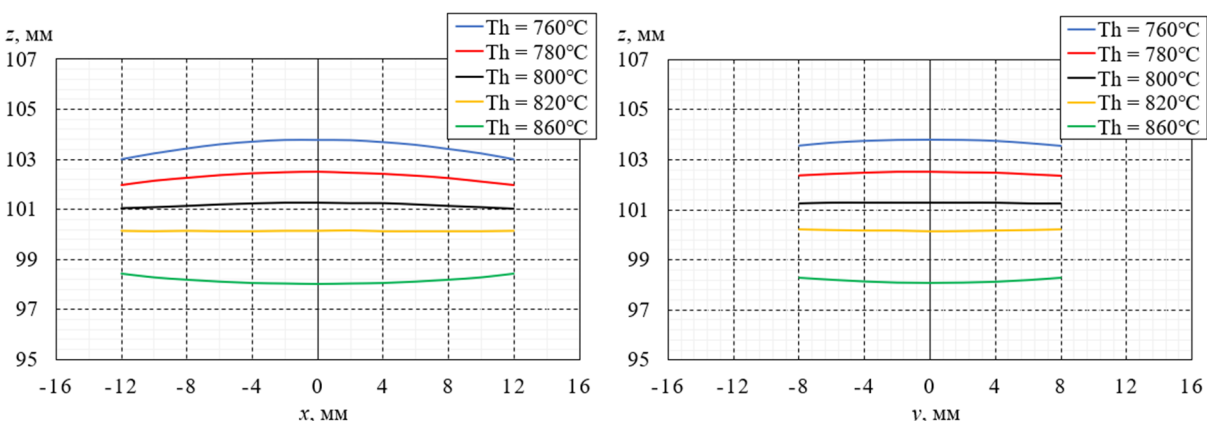


Рис. 6. Форма фронту кристалізації у перерізах XZ ($y = 0$) та YZ ($x = 0$) для різних температур нагрівника T_h (при товщині злитка $h = 16$ мм, діаметрі контейнера $d = 24$ мм, висоті нагрівача $h_h = 4d = 96$ мм, висоті холодильника $h_c = 1d = 24$ мм).

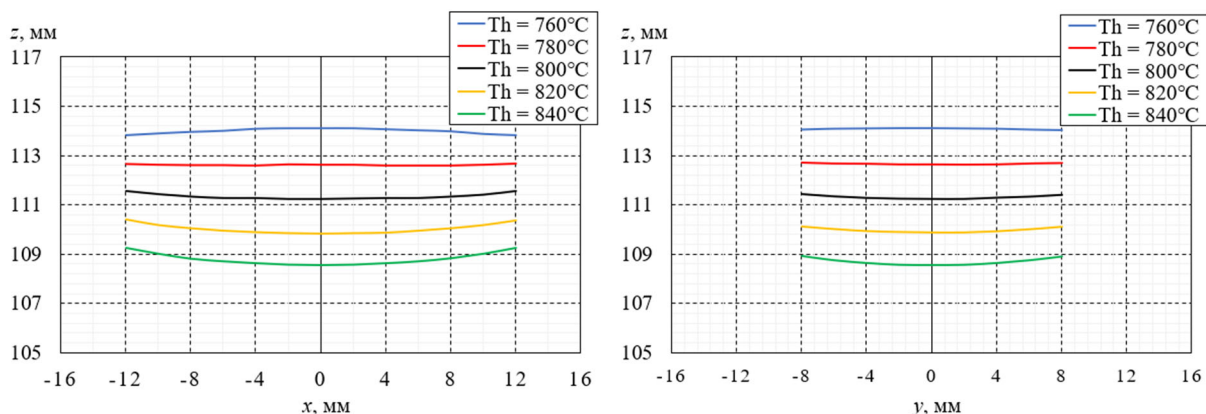


Рис. 7. Форма фронту кристалізації у перерізах XZ ($y = 0$) та YZ ($x = 0$) для різних температур нагрівника T_h (при товщині злитка $h = 16$ мм, діаметрі контейнера $d = 24$ мм, висоті нагрівача $h_h = 3d = 72$ мм, висоті холодильника $h_c = 0,25d = 6$ мм).

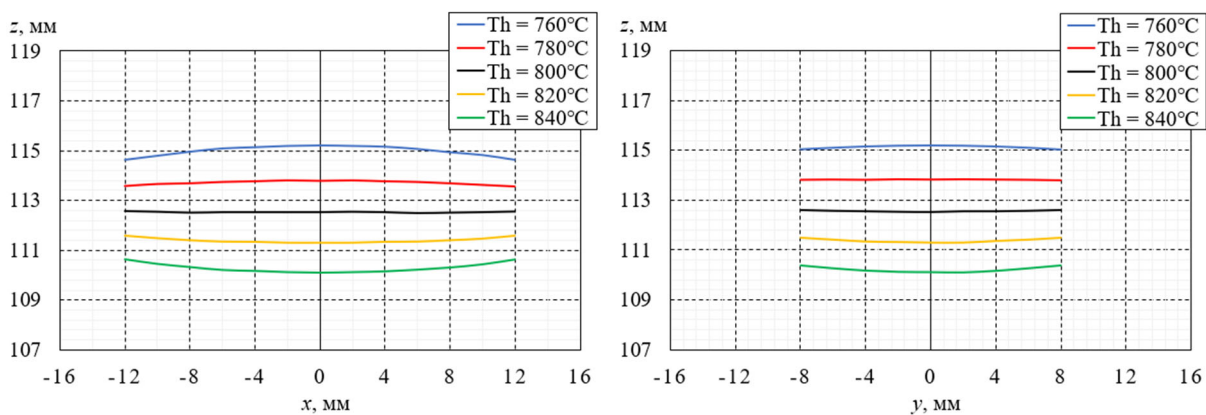


Рис. 8. Форма фронту кристалізації у перерізах XZ ($y = 0$) та YZ ($x = 0$) для різних температур нагрівника T_h (при товщині злитка $h = 16$ мм, діаметрі контейнера $d = 24$ мм, висоті нагрівача $h_h = 3d = 72$ мм, висоті холодильника $h_c = 0,5d = 12$ мм).

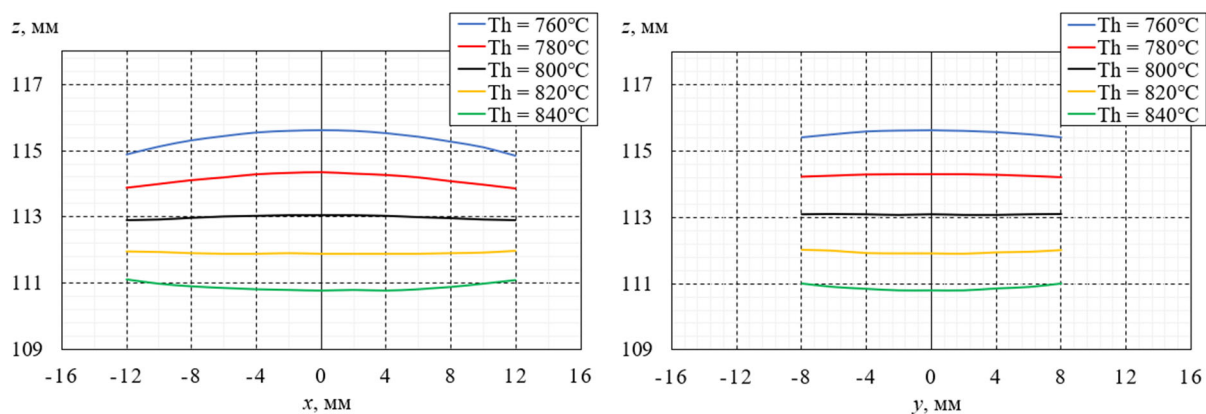


Рис. 9. Форма фронту кристалізації у перерізах XZ ($y = 0$) та YZ ($x = 0$) для різних температур нагрівника T_h (при товщині злитка $h = 16$ мм, діаметрі контейнера $d = 24$ мм, висоті нагрівача $h_h = 3d = 72$ мм, висоті холодильника $h_c = 0,75d = 18$ мм).

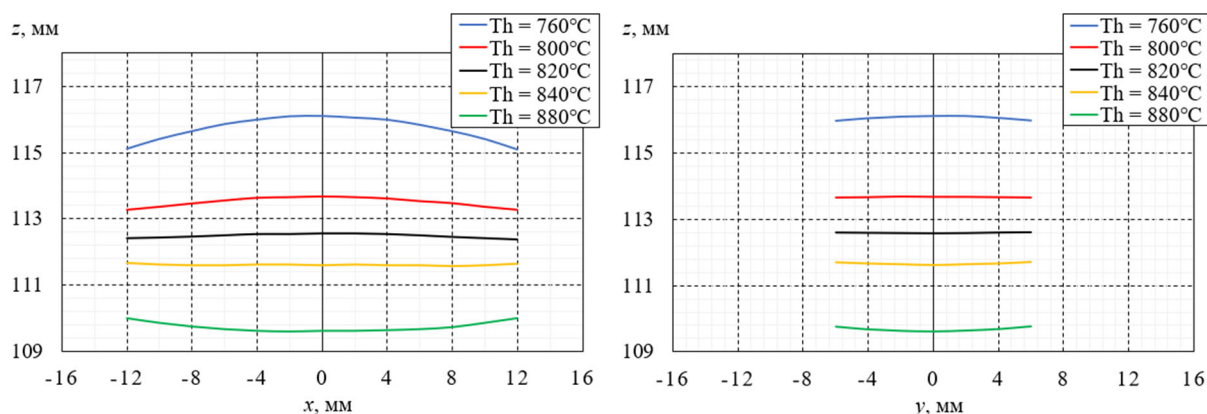


Рис. 10. Форма фронту кристалізації у перерізах XZ ($y = 0$) та YZ ($x = 0$) для різних температур нагрівача T_h (при товщині злитка $h = 12$ мм, діаметрі контейнера $d = 24$ мм, висоті нагрівача $h_h = 3d = 72$ мм, висоті холодильника $h_c = 1d = 24$ мм).

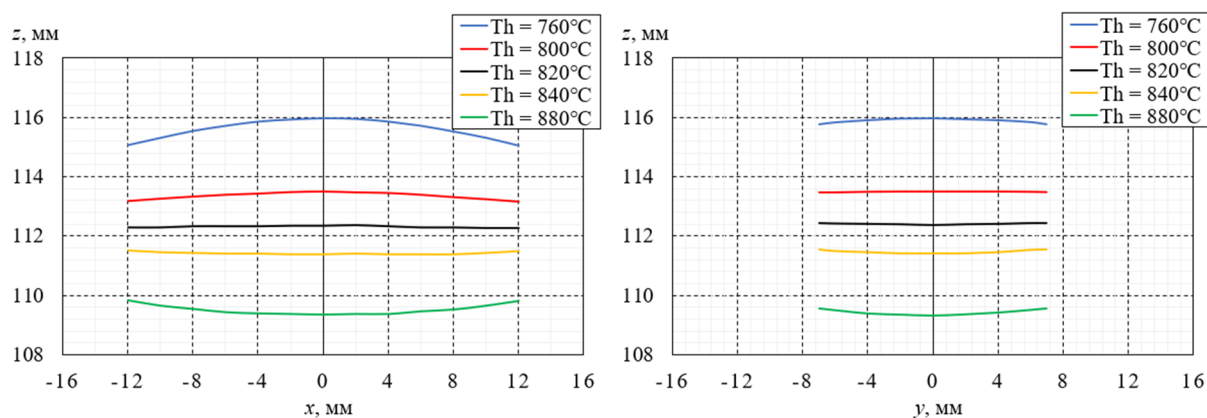


Рис. 11. Форма фронту кристалізації у перерізах XZ ($y = 0$) та YZ ($x = 0$) для різних температур нагрівача T_h (при товщині злитка $h = 14$ мм, діаметрі контейнера $d = 24$ мм, висоті нагрівача $h_h = 3d = 72$ мм, висоті холодильника $h_c = 1d = 24$ мм).

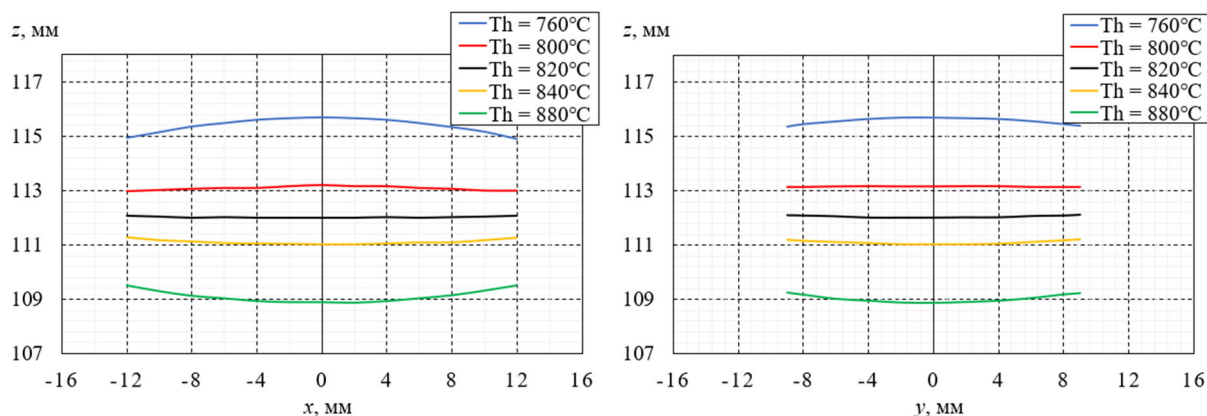


Рис. 12. Форма фронту кристалізації у перерізах XZ ($y = 0$) та YZ ($x = 0$) для різних температур нагрівача T_h (при товщині злитка $h = 18$ мм, діаметрі контейнера $d = 24$ мм, висоті нагрівача $h_h = 3d = 72$ мм, висоті холодильника $h_c = 1d = 24$ мм).

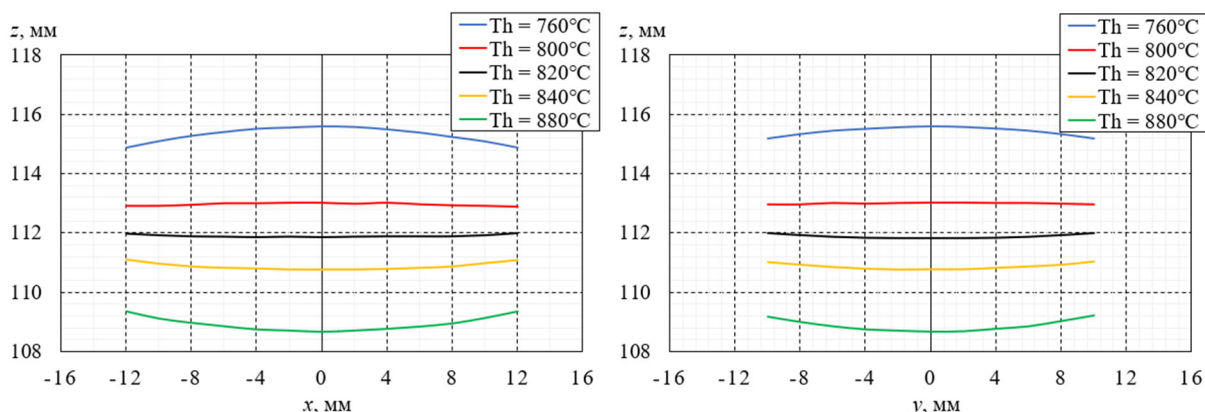


Рис. 13. Форма фронту кристалізації у перерізах XZ ($y = 0$) та YZ ($x = 0$) для різних температур нагрівника T_h (при товщині злитка $h = 20$ мм, діаметрі контейнера $d = 24$ мм, висоті нагрівача $h_h = 3d = 72$ мм, висоті холодильника $h_c = 1d = 24$ мм).

Як видно з рис. 3 – 13, із збільшенням висоти пічки, для заданої температури, фронт кристалізації вирівнюється. Можна також побачити, що при $h_h = 3d$ та $4d$ фронт кристалізації є плоским при однаковій температурі нагрівника 820°C , що оптимальною для вирощування заданого матеріалу, а також зробити висновок, що і $h_h = 3d$ є оптимальним параметром нагрівника. При цьому оптимальною висотою охолоджувачів є $h_c = 1d$.

Також за результатами моделювання було оцінено відсоток виходу матеріалу з покращеною структурою при застосуванні запропонованої технології вирощування плоских злитків в залежності від товщини злитку h (рис. 14). Коефіцієнт K – відношення відсотку матеріалу з покращеною структурою для плоского злитку до відсотку матеріалу з покращеною структурою для круглого злитку при однаковому діаметрі контейнера, умовах вирощування та критерію оцінки одномірності фронту кристалізації.

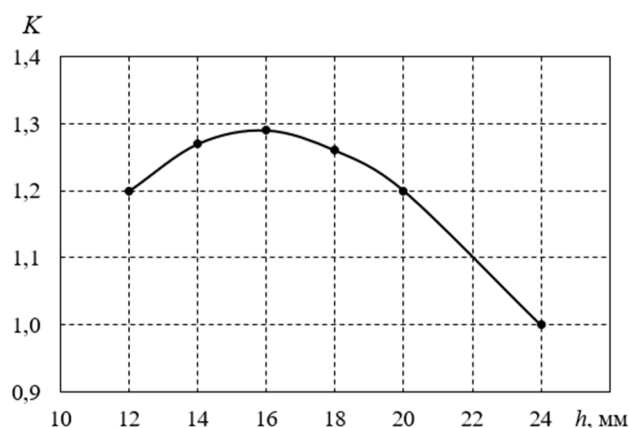


Рис. 14. Залежність коефіцієнту зростання виходу матеріалу з покращеною структурою при вирощуванні плоских злитків в залежності від товщини злитку h .

Отже, при вирощуванні матеріалу у вигляді плоских злитків відсоток виходу матеріалу з покращеною структурою є у 1.2 – 1.3 рази вищим у порівнянні з вирощуванням круглих злитків у контейнері такого ж діаметру. При цьому оптимальною товщиною злитку для контейнера діаметром 24 мм є товщина 15 – 16 мм.

Висновки

1. Представлено результати комп'ютерного моделювання процесу виготовлення плоских злитків термоелектричних матеріалів на основі Bi_2Te_3 методом вертикальної зонної плавки. Наведено залежності форми фронту кристалізації від геометричних розмірів нагрівника та холодильників, їх температур, швидкості руху та інших технологічних параметрів.
2. Визначено оптимальні геометрію контейнера, розміри нагрівача та холодильників, їх температури. Показано, що із збільшенням висоти нагрівника при заданій температурі фронт кристалізації вирівнюється. Встановлено, що при температурі нагрівника $820\text{ }^\circ\text{C}$ та холодильників – $30\text{ }^\circ\text{C}$, оптимальна висота нагрівника рівна трьом діаметрам контейнера, а оптимальна висота охолоджувачів – одному діаметру контейнера.
3. Показано, що вирощування термоелектричних матеріалів у вигляді плоских злитків дозволяє підвищити відсоток виходу матеріалу з покращеною структурою у 1.2 – 1.3 рази у порівнянні з круглими злитками для такого ж діаметру контейнера.

Література

1. *Thermoelectric Modules Market – Global Industry Analysis and Forecast (2023-2029)* / MMR PVT. Ltd, 2023. <https://www.maximizemarketresearch.com/market-report/thermoelectric-modules-mar-ket/2622/>.
2. *Pat. CN216524233U*. Thermoelectric water kettle water level detection circuit. Published 13.05.2022.
3. *Pat. CN105167597B*. A kind of thermo-electric generation hot-water bottle. Published 02.01.2018.
4. *Pat. CN209391675U*. A kind of heating vessel. Published. 17.09.2019.
5. *Pat. CN208806757U*. Thermo-electric generation wild cooker. Published. 30.04.2019.
6. *Pat. GB2605345A*. Cooking vessel. Published 28.09.2022.
7. L.I. Anatyshuk, V.V. Lysko. (2023). On the design of a trench thermoelectric source of heat and electricity. *J. Thermoelectricity*, 1, 93 – 100.
8. Montecucco A., Siviter J. & Knox A.R. (2017). Combined heat and power system for stoves with thermoelectric generators. *Applied Energy*, Elsevier, vol. 185(P2), 1336-1342. DOI: 10.1016/j.apenergy.2015.10.132.
9. Żołądek Maciej, Papis Karolina, Kuś Jakub, Zając Michał, Figaj Rafał and Rudykh Kyrylo. (2020). The use of thermoelectric generators with home stoves. *E3S Web Conf.*, 173 (2020) 03005. DOI: <https://doi.org/10.1051/e3sconf/202017303005>.
10. *Wood stove thermoelectric generator rabbit ears* [Electronic resource] – Retrieved from: <https://thermoelectric-generator.com/product/wood-stove-thermoelectric-generator-rabbit-ears/>.
11. *45-watt teg generator for wood stoves with air-cooling* [Electronic resource] – Retrieved from: <https://www.tegmart.com/thermoelectric-generators/wood-stove-air-cooled-45w-teg>.
12. *Thermoelectric power generator for fireplace heater* [Electronic resource] – Retrieved from: http://www.thermonamic.com/pro_view.asp?id=828.
13. Cao T., Shi X.L., Li M., Hu B., Chen W., Liu W. Di, Lyu W., MacLeod J., Chen Z.G. (2023). Advances in bismuth-telluride-based thermoelectric devices: progress and challenges. *EScience*, 3(3), Article 100122. <https://doi.org/10.1016/j.esci.2023.100122>.
14. Goldsmid H.J. (2014). Bismuth telluride and its alloys as materials for thermoelectric generation. *Materials*, 7,2577-2592. <https://doi.org/10.3390/ma7042577>.
15. Tritt T. (2000). *Recent trends in thermoelectric materials research, Part Two* (Semiconductors and

Semimetals, Volume 70). Academic Press. ISBN-13: 978-0127521794.

16. Lysko V.V., Tudoroi P.F. (2019). Computer simulation of extrusion process of Bi_2Te_3 based tape thermoelectric materials. *J. Thermoelectricity*, 2, 58 – 65.
17. Anatyshuk L.I., Lysko V.V. (2020). *Thermoelectricity: Vol. 5. Metrology of thermoelectric materials*. Chernivtsi: Bukrek. ISBN 978-617-7770-40-3.
18. Anatyshuk L.I., Havrylyuk N.V., Lysko V.V. (2012). Methods and equipment for quality control of thermoelectric materials. *Journal of Electronic Materials*, 41 (6), 1680 – 1685. <https://doi.org/10.1007/s11664-012-1973-1>.
19. Lysko V.V., Nitsovich O.V. (2023). Computer simulation of the process of manufacturing flat ingots of thermoelectric materials based on Bi_2Te_3 by vertical zone melting method. *J. Thermoelectricity*, 3, 18 – 25.
20. COMSOL Multiphysics, v.6.0. www.comsol.com. COMSOL AB, Stockholm, Sweden, 2021.

Надійшла до редакції: 08.11.2023.

Lysko V.V., *Cand. Sc (Phys-Math)*^{1,2}
Nitsovich O.V., *Cand. Sc. (Phys-Math)*¹

¹Institute of Thermoelectricity of the NAS and MES of Ukraine, 1 Nauky str.,
Chernivtsi, 58029, Ukraine;

²Yuriy Fedkovych Chernivtsi National University, 2 Kotsiubynskiyi str.,
Chernivtsi, 58000, Ukraine
e-mail: anatysh@gmail.com

COMPUTER OPTIMIZATION OF THE VERTICAL ZONE MELTING METHOD FOR MANUFACTURING FLAT INGOTS OF THERMOELECTRIC MATERIALS BASED ON Bi_2Te_3

The results of computer simulation of the process of manufacturing flat ingots of thermoelectric materials based on Bi_2Te_3 by the method of vertical zone melting are presented. The dependences of the crystallization front shape on the geometric dimensions of the heater and coolers, their temperatures, speed of movement and other process parameters are given. Multifactor computer optimization of process modes and equipment design for growing flat ingots of thermoelectric materials based on Bi_2Te_3 is carried out. Bibl. 20, Figs. 14.

Key words: simulation, vertical zone melting, thermoelectric material, bismuth telluride.

References

1. *Thermoelectric Modules Market – Global Industry Analysis and Forecast (2023-2029)* / MMR PVT. Ltd, 2023. <https://www.maximizemarketresearch.com/market-report/thermoelectric-modules-mar-ket/2622/>.
2. *Pat. CN216524233U*. Thermoelectric water kettle water level detection circuit. Published 13.05.2022.
3. *Pat. CN105167597B*. A kind of thermo-electric generation hot-water bottle. Published 02.01.2018.
4. *Pat. CN209391675U*. A kind of heating vessel. Published. 17.09.2019.
5. *Pat. CN208806757U*. Thermo-electric generation wild cooker. Published. 30.04.2019.
6. *Pat. GB2605345A*. Cooking vessel. Published 28.09.2022.

7. L.I. Anatyshuk, V.V. Lysko. (2023). On the design of a trench thermoelectric source of heat and electricity. *J. Thermoelectricity*, 1, 93 – 100.
8. Montecucco A., Siviter J. & Knox A.R. (2017). Combined heat and power system for stoves with thermoelectric generators. *Applied Energy*, Elsevier, vol. 185(P2), 1336-1342. DOI: 10.1016/j.apenergy.2015.10.132.
9. Żołądek Maciej, Papis Karolina, Kuś Jakub, Zając Michał, Figaj Rafał and Rudykh Kyrylo. (2020). The use of thermoelectric generators with home stoves. *E3S Web Conf.*, 173 (2020) 03005. DOI: <https://doi.org/10.1051/e3sconf/202017303005>.
10. *Wood stove thermoelectric generator rabbit ears* [Electronic resource] – Retrieved from: <https://thermoelectric-generator.com/product/wood-stove-thermoelectric-generator-rabbit-ears/>.
11. *45-watt teg generator for wood stoves with air-cooling* [Electronic resource] – Retrieved from: <https://www.tegmart.com/thermoelectric-generators/wood-stove-air-cooled-45w-teg>.
12. *Thermoelectric power generator for fireplace heater* [Electronic resource] – Retrieved from: http://www.thermonamic.com/pro_view.asp?id=828.
13. Cao T., Shi X.L., Li M., Hu B., Chen W., Liu W. Di, Lyu W., MacLeod J., Chen Z.G. (2023). Advances in bismuth-telluride-based thermoelectric devices: progress and challenges. *EScience*, 3(3), Article 100122. <https://doi.org/10.1016/j.esci.2023.100122>.
14. Goldsmid H.J. (2014). Bismuth telluride and its alloys as materials for thermoelectric generation. *Materials*, 7,2577-2592. <https://doi.org/10.3390/ma7042577>.
15. Tritt T. (2000). *Recent trends in thermoelectric materials research, Part Two* (Semiconductors and Semimetals, Volume 70). Academic Press. ISBN-13: 978-0127521794.
16. Lysko V.V., Tudoroi P.F. (2019). Computer simulation of extrusion process of Bi_2Te_3 based tape thermoelectric materials. *J. Thermoelectricity*, 2, 58 – 65.
17. Anatyshuk L.I., Lysko V.V. (2020). *Thermoelectricity: Vol. 5. Metrology of thermoelectric materials*. Chernivtsi: Bukrek. ISBN 978-617-7770-40-3.
18. Anatyshuk L.I., Havrylyuk N.V., Lysko V.V. (2012). Methods and equipment for quality control of thermoelectric materials. *Journal of Electronic Materials*, 41 (6), 1680 – 1685. <https://doi.org/10.1007/s11664-012-1973-1>.
19. Lysko V.V., Nitsovich O.V. (2023). Computer simulation of the process of manufacturing flat ingots of thermoelectric materials based on Bi_2Te_3 by vertical zone melting method. *J. Thermoelectricity*, 3, 18 – 25.
20. COMSOL Multiphysics, v.6.0. www.comsol.com. COMSOL AB, Stockholm, Sweden, 2021.

Submitted: 08.11.2023.

Анатичук Л.І., *акад. НАН України*^{1,2}
Лисько В.В., *канд. фіз.-мат. наук*^{1,2}
Струсовський К.І.²

¹ Інститут термоелектрики НАН та МОН України,
вул. Науки, 1, Чернівці, 58029, Україна;

² Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича,
вул. Коцюбинського 2, Чернівці, 58012, Україна
e-mail: anatyuch@gmail.com

КОМП'ЮТЕРНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ТОЧНОСТІ ЗОНДОВОГО МЕТОДУ ВИМІРЮВАННЯ ЕЛЕКТРИЧНОГО КОНТАКТНОГО ОПОРУ «МЕТАЛ – ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИЙ МАТЕРІАЛ»

Створено фізичну та комп'ютерну моделі для дослідження можливих похибок вимірювань електричного контактного опору «метал – термоелектричний матеріал» зондовим методом. Шляхом комп'ютерного моделювання отримано розподіли електричного потенціалу та температури у досліджуваній фізичній моделі для різної геометрії зразків, величини струму через зразок та контактного електричного опору. Встановлено, що відхилення від ізотермічних умов у зразку, викликані впливом ефектів Джоуля та Пельтьє, можуть призводити до дуже значних (понад 100%) похибок при вимірюваннях. Розглянуто можливості мінімізації цих похибок за допомогою термостатування однієї зі сторін зразка. Бібл. 12, рис. 14.

Ключові слова: електричний контактний опір, вимірювання, комп'ютерне моделювання, точність, термоелектричні перетворювачі енергії.

Вступ

Розробка методів та обладнання для дослідження якості контактних структур у термоелектричних перетворювачах енергії та їх подальшої комплексної оптимізації є важливою та актуальною задачею. Вона зумовлена потребою сучасної термоелектрики у мініатюризації термоелектричних перетворювачів енергії, що дозволить значно знизити їх вартість, наблизившись до прийнятної для широких практичних використань. Основною перешкодою для цього є відносно великі значення контактних опорів, оскільки, як відомо, вплив контактного опору на ефективність термоелектричного перетворювача енергії зростає в міру його мініатюризації [1 – 5].

Важливим є забезпечення якісних контактів і для проведення високоточних вимірювань термоелектричних властивостей матеріалів як при матеріалознавчих дослідженнях, спрямованих на пошук шляхів підвищення їх термоелектричної добротності, так і в процесах розробки та виготовлення термоелектричних перетворювачів енергії [6 – 8].

Для створення технології виготовлення контактних структур з прийнятними величинами контактного опору необхідним є проведення комплексу експериментальних досліджень, що є можливими тільки при наявності високоточних методів та обладнання для вимірювання контактних опорів. При цьому, як показує аналіз літератури [9, 10], надійного обладнання для

дослідження контактних опорів «метал – термоелектричний матеріал» на сьогодні ще не створено. Розроблені методи вимірювання електричного контактного опору у термоелектриці можна розділити на такі, що ґрунтуються на вимірюванні характеристик «пачкових» контактних структур, що представляють собою ряд послідовно з'єднаних термоелементів з контактними опорами; зондові та мікроелектронні методи, що потребують виготовлення тестових структур.

Роботи, присвячені вимірюванню контактного опору у термоелектриці, не мають комплексного характеру, спрямованого на розробку високоточної вимірювальної апаратури для широкого використання.

Тому метою цієї роботи був аналіз точності зондового методу вимірювання електричного контактного опору «метал – термоелектричний матеріал» шляхом детального аналізу його реальної фізичної моделі та комп'ютерної оптимізації для досягнення мінімальних значень похибок. Такий підхід до розробки вимірювальної апаратури був успішно використаний в Інституті термоелектрики (Україна) при створенні обладнання для визначення властивостей термоелектричних параметрів матеріалів комплексним абсолютним методом, що у декілька разів переважає за точністю свої аналоги [11, 12].

1. Опис зондового методу вимірювання електричного контактного опору «метал – термоелектричний матеріал»

Фізична модель зондового методу вимірювання електричного контактного опору «метал – термоелектричний матеріал» наведена на рис. 1. Досліджувана структура складається зі зразка термоелектричного матеріалу 1 з нанесеним на його торцях металевим (наприклад, нікелевим) покриттям 3, перехідного контактного шару 2, шару припою 4 та металевих (наприклад, мідних) контактних пластин 5. На бічній поверхні зразка розташовано загострений зонд, яким вимірюється розподіл потенціалу вздовж зразка при пропусканні через нього постійного електричного струму величиною I .

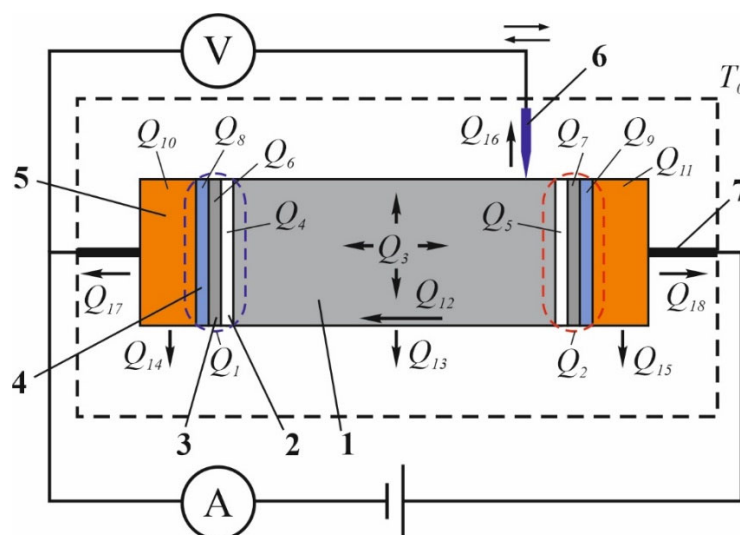


Рис. 1. Фізична модель зондового методу вимірювання електричного контактного опору «метал – термоелектричний матеріал»: 1 – зразок термоелектричного матеріалу; 2 – перехідний контактний шар; 3 – металеве антидифузійне покриття; 4 – припій; 5 – металеві контактні пластини; 6 – рухомий потенціальний зонд; 7 – струмопідводи.

На рис. 1: Q_1 – тепло Пельтьє, що поглинається на контакті «метал – термоелектричний матеріал»; Q_2 – тепло Пельтьє, що виділяється на контакті «термоелектричний матеріал – метал»; Q_3 – тепло Джоуля, що виділяється у об'ємі зразка термоелектричного матеріалу; Q_4, Q_5 – тепло Джоуля, що виділяється на перехідних контактних шарах; Q_6, Q_7 – тепло Джоуля, що виділяється у об'ємі металевих антидифузійних покриттів; Q_8, Q_9 – тепло Джоуля, що виділяється у об'ємі шарів припою; Q_{10}, Q_{11} – тепло Джоуля, що виділяється у об'ємі металевих контактних пластин; Q_{12} – тепловий потік від гарячого до холодного контакту «метал – термоелектричний матеріал»; Q_{13}, Q_{14}, Q_{15} – теплопередача від бічної поверхні зразка та металевих контактних пластин до оточуючого середовища шляхом випромінювання та конвекції; Q_{16}, Q_{17}, Q_{18} – теплопередача від бічної поверхні зразка та металевих контактних пластин до оточуючого середовища шляхом теплопровідності через потенціальний зонд та струмопідводи; T_0 – температура оточуючого середовища.

Значення електричного контактної опору «метал – термоелектричний матеріал» визначається за формулою

$$r_c = \frac{\Delta U}{I} \cdot S, \quad (1)$$

де r_c – питомий електричний контактний опір «метал – термоелектричний матеріал», ΔU – спад напруги на контакті, S – площа контакту.

Основними джерелами похибок при визначенні контактної опору таким методом будуть наступні:

1. Похибки приладів для вимірювання струму та електричного потенціалу.
2. Похибки при вимірюванні геометричних розмірів зразка та координат місцезнаходження зонда.
3. Відхилення від ізотермічних умов проведення вимірювань, викликані впливом тепла Джоуля, що виділяється при пропусканні електричного струму в об'ємі зразка, струмопідводів та на контактному опорі, а також тепла Пельтьє, що виділяється або поглинається на місцях контакту різновидних матеріалів.

2. Комп'ютерна модель

Для визначення похибок, впливу на них різних факторів і оптимізації методики вимірювання необхідно знайти розподіл електричного потенціалу φ і температури T у зразку, які можна отримати, виходячи із законів збереження електричного заряду і енергії, записаних у вигляді:

$$\begin{cases} -\nabla \left((\kappa_j + \alpha_j^2 \sigma_j T + \alpha_j \varphi \sigma_j) \nabla T \right) - \nabla \left((\alpha_j \sigma_j T + \varphi \sigma_j) \nabla \varphi \right) = 0, \\ -\nabla \left(\sigma_j \nabla \varphi \right) - \nabla \left(\sigma_j \alpha_j \nabla T \right) = 0. \end{cases} \quad (j=1\dots 10), \quad (2)$$

де: $\alpha_j, \sigma_j, \kappa_j$ – коефіцієнти термоЕРС, електропровідності і теплопровідності елементів моделі.

Граничні умови для такої моделі:

- бічні поверхні зразка, металевого покриття, контактних пластин і струмопідводів електрично ізольовані

$$\mathbf{n} \cdot \mathbf{j} = 0 ;$$

- через струмопідводи протікає струм величиною I

$$\mathbf{n} \cdot \mathbf{j} = I / S_{cm.};$$

- кінці струмопідводів підтримуються при температурі навколишнього середовища T_0

$$T = T_0;$$

- бічні поверхні зразка, металевого покриття, контактних пластин і струмопідводів знаходяться в стані теплообміну з навколишнім середовищем

$$\mathbf{n} \cdot \mathbf{q} = h_i(T_0 - T),$$

де h_i – коефіцієнти тепловіддачі.

Для розрахунку такої задачі використано комп'ютерне об'єктно-орієнтоване моделювання шляхом застосування методу скінченних елементів (рис. 2), реалізованого в пакеті прикладних програм Comsol Multiphysics.

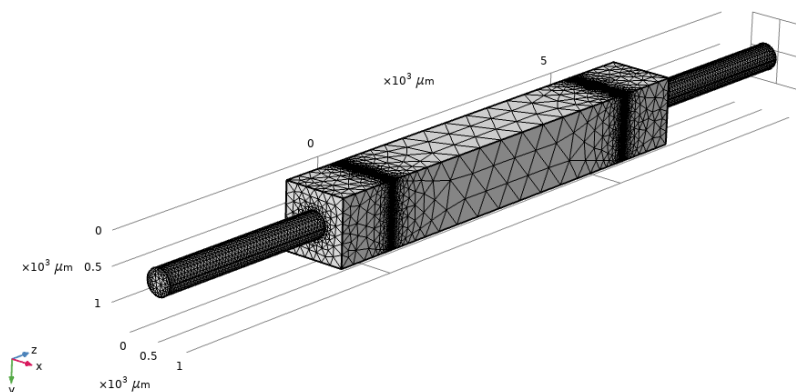
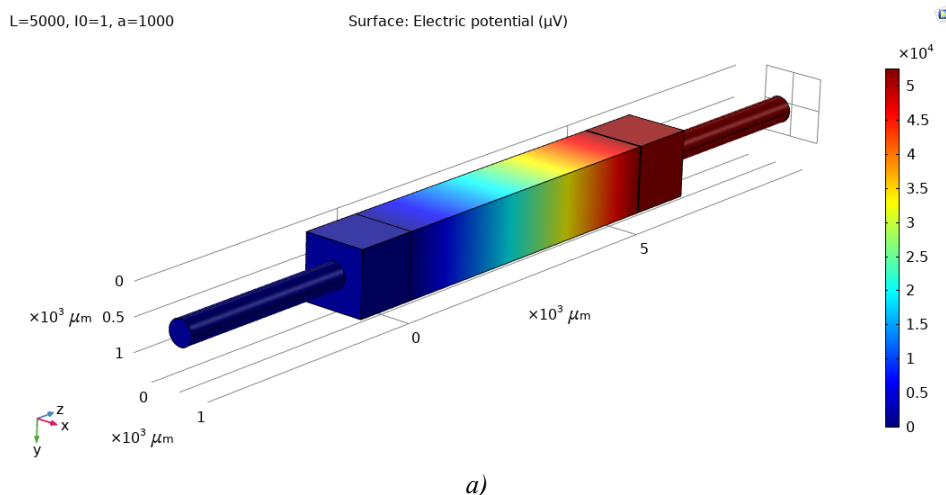
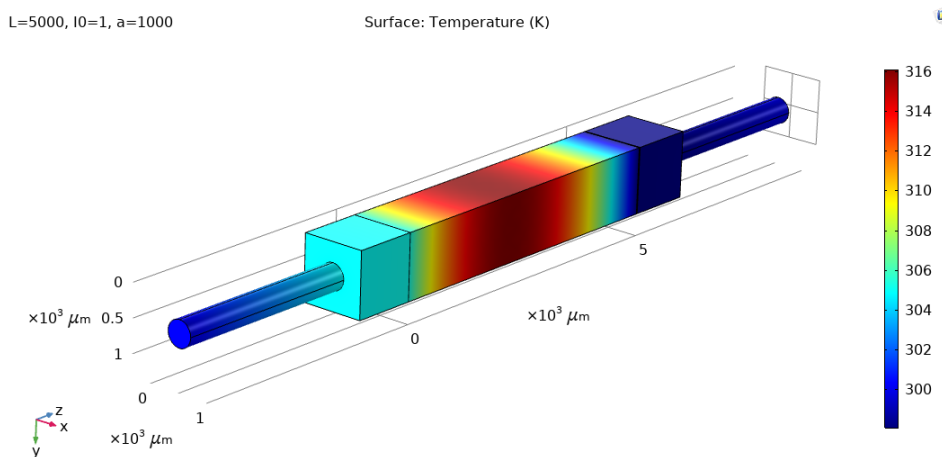


Рис. 2. Сітка методу скінченних елементів при моделюванні зондового методу вимірювання електричного контактного опору в пакеті прикладних програм Comsol Multiphysics.

На рис. 3 наведено типові розподіли електричного потенціалу та температури у досліджуваній контактній структурі, отримані шляхом комп'ютерного моделювання; на рис. 4 – розподіли електричного потенціалу та температури вздовж лінії руху вимірювального зонда (для випадку зразка довжиною 5 мм та перерізом 1 x 1 мм², при струмі через зразок величиною 1 А; контактний опір – 10⁻⁶ Ом·см²).

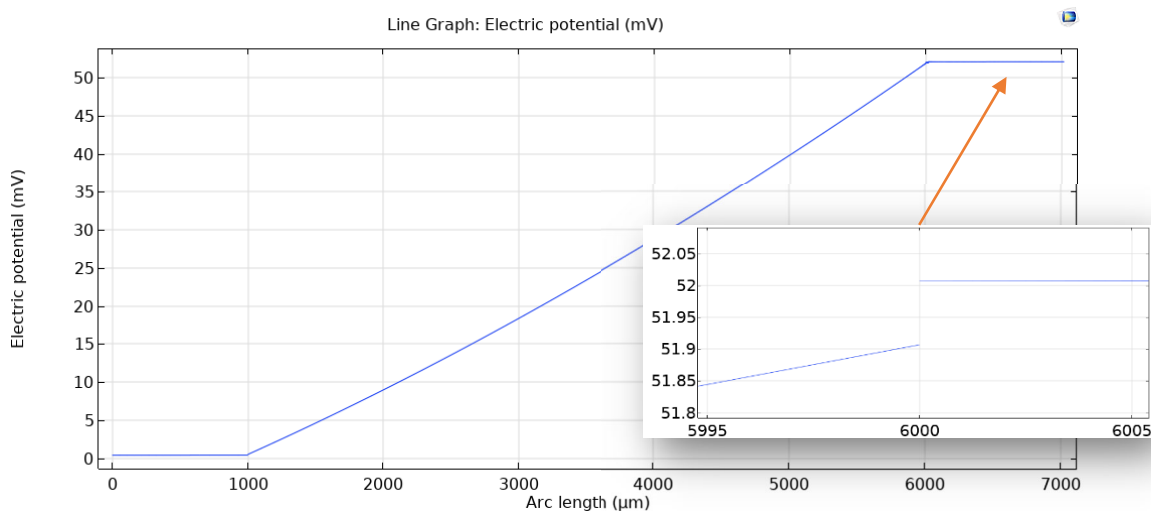


a)

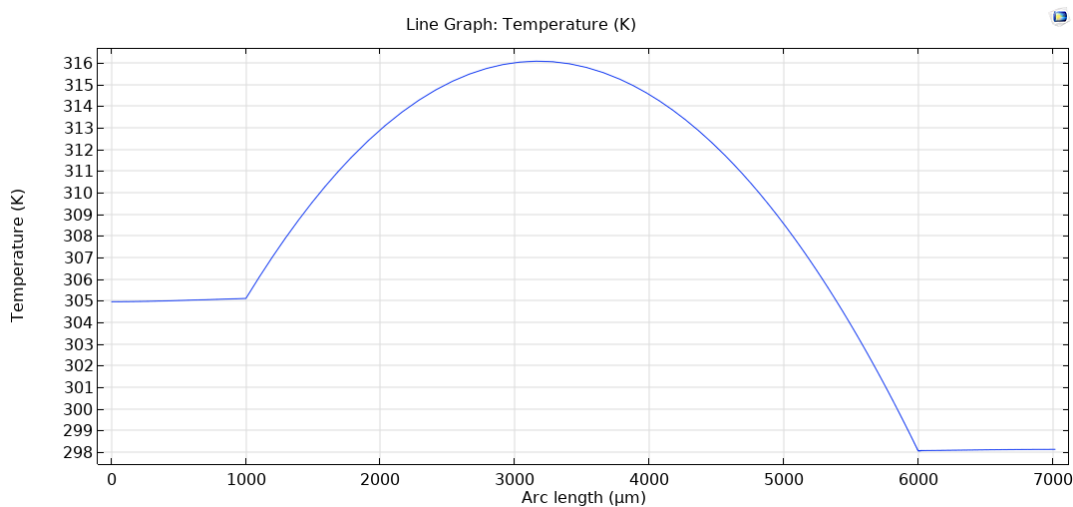


б)

Рис. 3. Типові розподіли електричного потенціалу (а) та температури (б) у досліджуваній контактній структурі, отримані шляхом комп'ютерного моделювання за допомогою пакету Comsol Multiphysics.



а)



б)

Рис. 4. Розподіли електричного потенціалу (а) та температури (б) на поверхні досліджуваної контактної структури вздовж лінії руху вимірювального зонда (для випадку зразка довжиною 5 мм та перерізом 1 мм², при струмі величиною 1А; контактний опір – 10⁻⁶ Ом·см²).

3. Результати дослідження можливих похибок вимірювання та умови їх мінімізації

Шляхом комп'ютерного моделювання отримано розподіли електричного потенціалу та температури у досліджуваній моделі для різної геометрії зразків, величини струму через зразок та контактного електричного опору.

На рис. 5 наведено приклад залежностей спаду напруги на контакті та на ділянці зразка довжиною 50 мкм від величини струму через зразок для різної геометрії зразка, при величині контактному опору 10^{-6} Ом·см². З цих залежностей видно, що для забезпечення достатньої точності вимірювань електричних струму та напруги сучасними вимірювальними приладами (до 0.05% при розрізній здатності 1 мкВ) потрібно використовувати зразки з перерізом не менше 1 мм² та струм величиною 0.5 – 1 А.

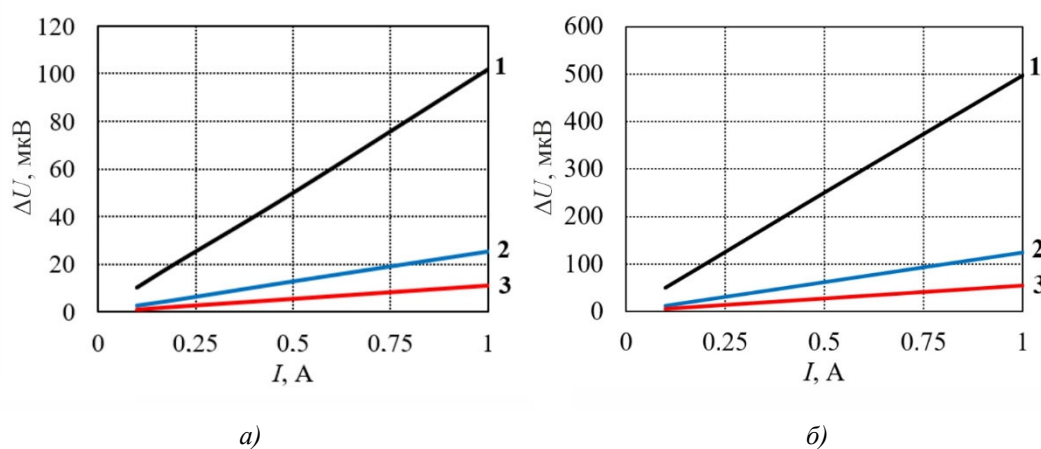


Рис. 5. Залежність спаду напруги на контакті (а) та на ділянці зразка довжиною 50 мкм (б) від величини струму через зразок.

Переріз зразка S : 1 – $1 \times 1 \text{ мм}^2$; 2 – $2 \times 2 \text{ мм}^2$; 3 – $3 \times 3 \text{ мм}^2$.

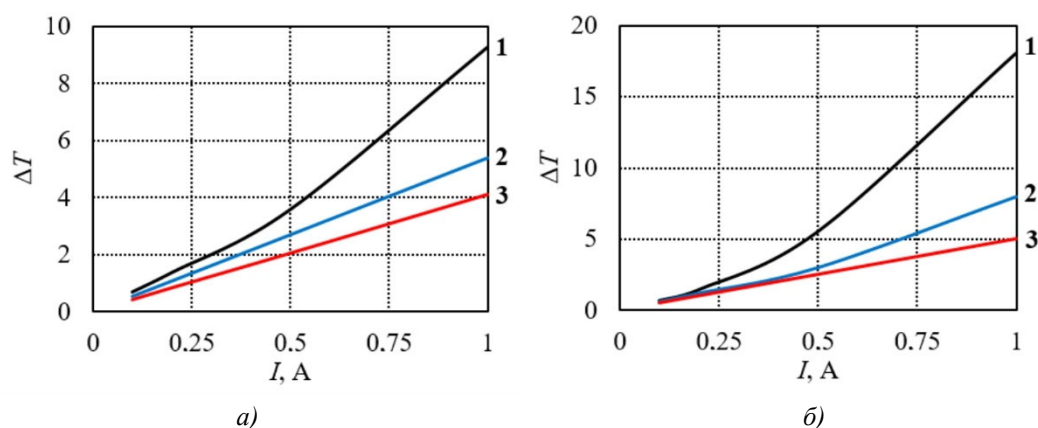


Рис. 6. Залежність перепаду температур на зразку від величини струму через зразок (для зразків довжиною 3 мм (а) та 5 мм (б)): Переріз зразка S : 1 – $1 \times 1 \text{ мм}^2$; 2 – $2 \times 2 \text{ мм}^2$; 3 – $3 \times 3 \text{ мм}^2$.

Однак, при цьому виникає проблема із забезпеченням ізотермічності зразка. На рис. 6 наведено залежності перепаду температур на зразку, який виникатиме при вимірюваннях внаслідок дії ефектів Пельтьє та Джоуля (для випадку теплообміну зразка з оточуючим середовищем шляхом вільної конвекції та випромінювання). Як видно з рисунку, перепад температури на зразку може досягати 18 К, що при зводитиме до дуже значних (понад 100 %) похибок.

похибок при вимірюваннях, викликаних тим, що до вимірюваного омичного спаду напруги додаватиметься і термоЕРС, при чому величини термоЕРС та омичного спаду напруги на зразку будуть співвимірними.

Для мінімізації впливу ефектів Пельтьє та Джоуля зразок однією зі сторін приклеїти до електричного ізолятора з високою теплопровідністю (наприклад, кераміки з окису берилію) та розмістити на термостатованій поверхні (рис. 7).

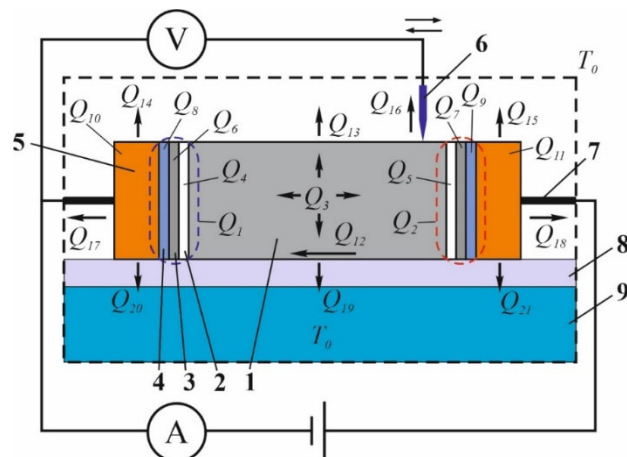


Рис. 7. Термостатування зразка при вимірюванні електричного контактного опору зондовим методом:

- 1 – зразок термоелектричного матеріалу; 2 – перехідний контактний шар;
- 3 – металеве антидифузійне покриття; 4 – припій; 5 – металеві контактні пластини;
- 6 – рухомий потенціальний зонд; 7 – струмопідводи; 8 – електричний ізолятор; 9 – термостат.

Теплові потоки до термостату від цієї сторони зразка, а також від відповідних сторін металевих контактних пластин, позначено Q_{19} , Q_{20} , Q_{21} відповідно. Інші позначення теплових потоків $Q_1 - Q_{18}$ відповідають наведеним раніше для фізичної моделі, показаної на рис. 1.

Як показало комп'ютерне моделювання, при використанні термостатування навіть тільки однієї зі сторін, неізотермічність зразка значно зменшується. Це добре видно з порівняння розподілів температури у досліджуваній контактній структурі (рис. 8) та вздовж лінії руху вимірювального зонда (рис. 9) з аналогічними розподілами без термостатування (рис. 3 б та рис. 4 б).

$L=5000, l_0=1, a=1000$

Surface: Temperature (K)

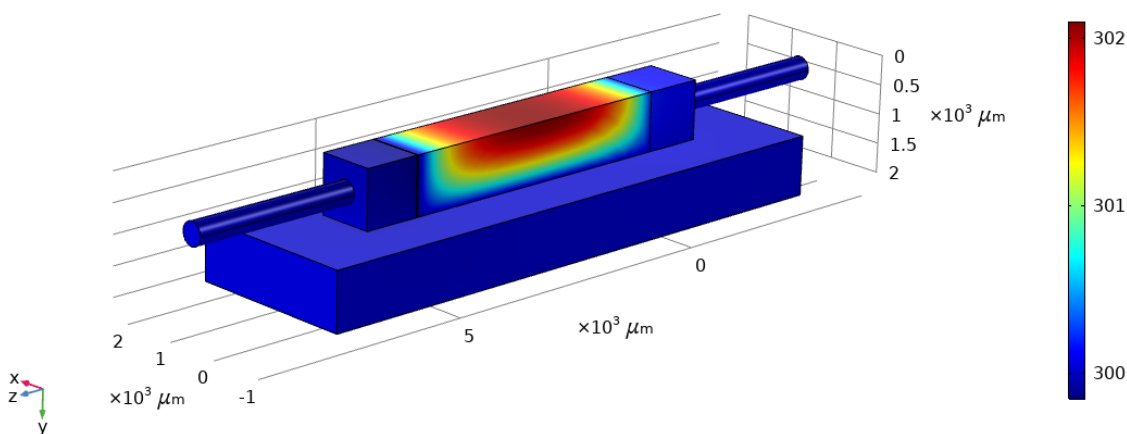


Рис. 8. Розподіл температури у досліджуваній контактній структурі при термостатуванні однієї з її поверхонь.

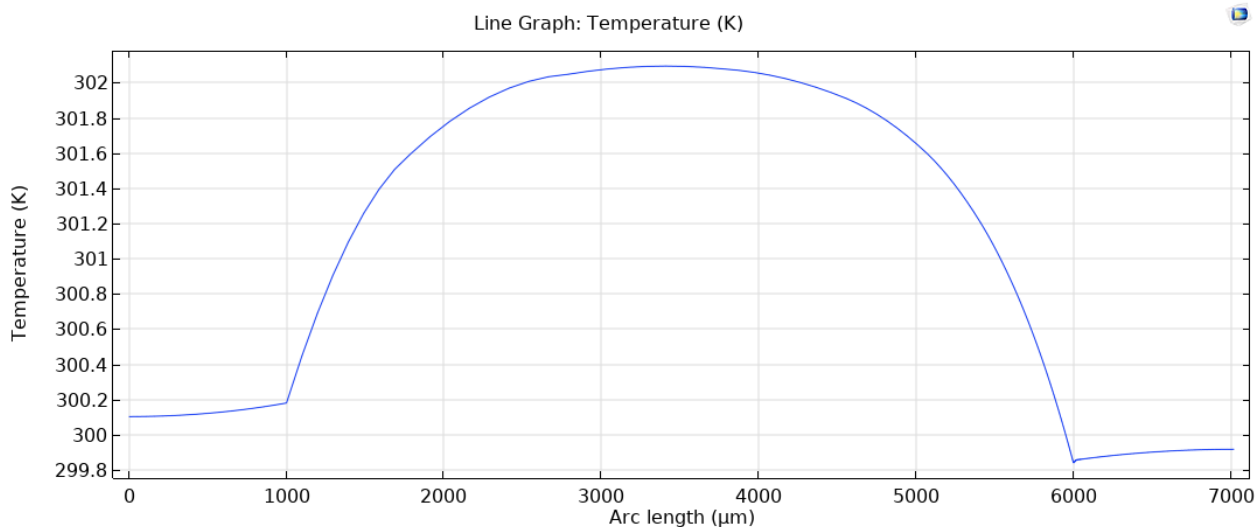


Рис. 9. Розподіл температури вздовж лінії руху вимірювального зонда по поверхні досліджуваної контактної структури при термостатуванні однієї з її поверхонь (для випадку зразка довжиною 5 мм та перерізом 1 мм², при струмі величиною 1А; контактний опір – 10⁻⁶ Ом·см²).

Залежність перепаду температур на зразку від величини струму через зразок для різної геометрії зразка наведено на рис. 10.

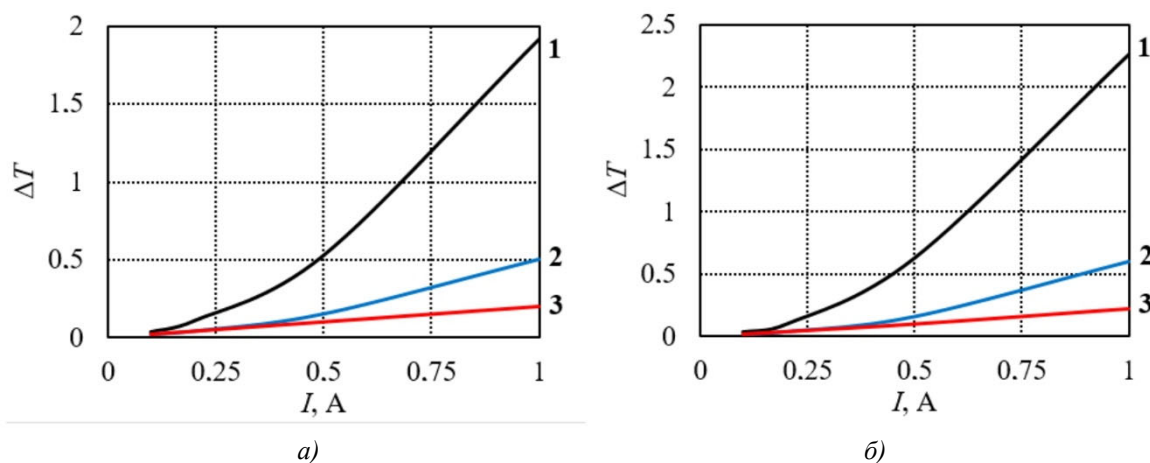


Рис. 10. Залежність перепаду температур на зразку від величини струму через зразок при термостатуванні однієї з його бічних поверхонь (для зразків довжиною 3 мм (а) та 5 мм (б)): Переріз зразка S: 1 – 1 x 1 мм²; 2 – 2 x 2 мм²; 3 – 3 x 3 мм².

Таким чином похибка визначення контактної опору, викликана неізотермічністю умов проведення вимірювань, значно знизиться – до величини ~ 8% (при контактному опорі 10⁻⁶ Ом·см²).

Додаткове покращення можна отримати, якщо використовувати зразки з прямокутним перерізом тієї ж площі та розташовувати їх на термостатованій поверхні ширшою стороною. Розподіли температури у досліджуваній контактній структурі та вздовж лінії руху вимірювального зонда для такого випадку наведено на рис. 11 та 12 (для довжини зразка 5 мм, перерізу 0.5 мм на 2 мм, при струмі величиною 1А; контактний опір – 10⁻⁶ Ом·см²).

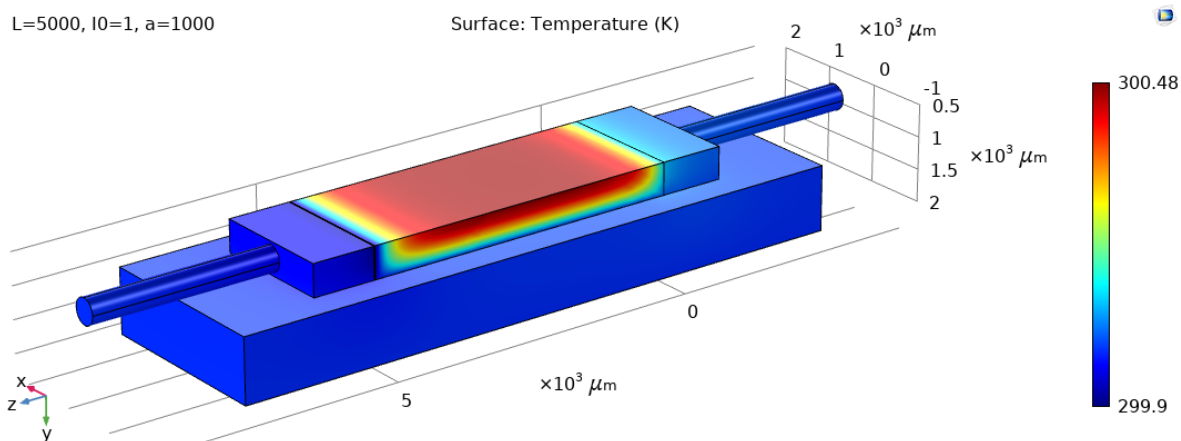


Рис. 11. Розподіл температури у досліджуваній контактній структурі при термостатуванні однієї з її поверхонь (для випадку зразка довжиною 5 мм та перерізом 0.5 мм на 2 мм, при струмі величиною 1 А; контактний опір – 10^{-6} Ом·см²).

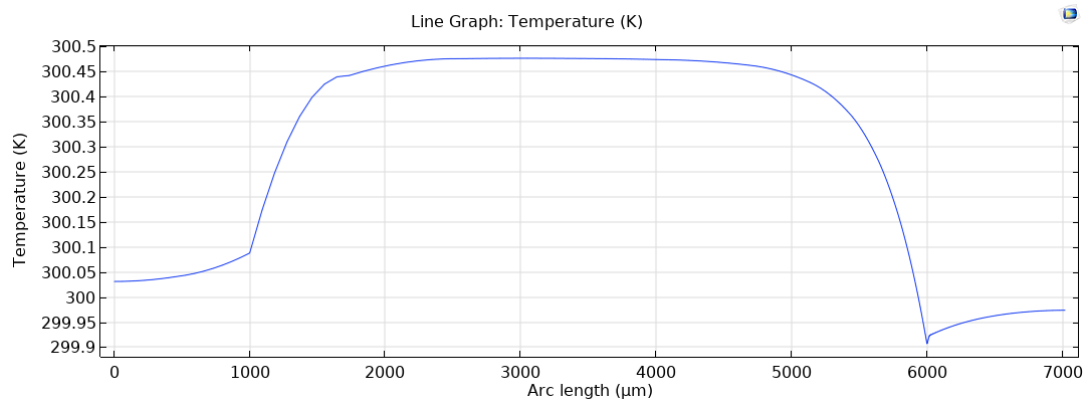


Рис. 12. Розподіл температури вздовж лінії руху вимірювального зонда по поверхні досліджуваної контактної структури при термостатуванні однієї з її поверхонь (для випадку зразка довжиною 5 мм та перерізом 0.5 мм на 2 мм, при струмі величиною 1 А; контактний опір – 10^{-6} Ом·см²).

У такому випадку похибка визначення контактного опору, викликана неізотермічністю умов проведення вимірювань, для зразка з перерізом 0.5 мм на 2 мм та довжиною 5 мм не перевищуватиме 2 %.

Висновки

1. Створено комп'ютерну модель для дослідження можливих похибок вимірювань електричного контактного опору «метал – термоелектричний матеріал» зондовим методом. Шляхом комп'ютерного моделювання отримано розподіли електричного потенціалу та температури у досліджуваній фізичній моделі для різної геометрії зразків, величини струму через зразок та контактного електричного опору.
2. Встановлено, що відхилення від ізотермічних умов у зразку, викликані впливом ефектів Джоуля та Пельтьє, можуть призводити до дуже значних (понад 100 %) похибок при вимірюваннях, викликаних тим, що до вимірюваного омичного спаду напруги додаватиметься і термоЕРС, при чому величини термоЕРС та омичного спаду напруги на зразку будуть співвимірними.
3. Показано, що термостатування однієї зі сторін зразка дозволяє знизити похибки вимірювань

до 8 % для зразків з квадратним перерізом та до 2 % – для зразків з прямокутним перерізом аналогічної площі, розташованих ширшою стороною та термостаті (при контактному опорі 10^{-6} Ом·см²).

Література

1. Tritt T. (2000). Recent trends in thermoelectric materials research, Part Two (*Semiconductors and Semimetals, Volume 70*). Academic Press, ISBN-13: 978-0127521794.
2. Rowe D.M. (2006). *Thermoelectrics Handbook: Macro to Nano* (1st ed.). CRC Press. <https://doi.org/10.1201/9781420038903>.
3. Vikhor L.M., Anatyshuk L.I. and Gorskyi P.V. (2019). Electrical resistance of metal contact to Bi_2Te_3 based thermoelectric legs. *Journal of Applied Physics*, 26, 64503-1 – 164503-8.
4. Anatyshuk L.I., Vikhor L.M., Mitskaniuk N.V. (2019). Contact resistance due to potential barrier at thermoelectric material – metal boundary. *J. Thermoelectricity*, 4, 74 – 88.
5. Vikhor, L., Kotsur, M. (2023). Evaluation of efficiency for miniscale thermoelectric converter under the influence of electrical and thermal resistance of contacts. *Energies*, 16, 4082-1 – 22. <https://doi.org/10.3390/en16104082>.
6. Mykhailovsky V.Ya., Lysko V.V., Antoniuk V.V., Maksymuk M.V. (2017). Research on thermoelements based on *n-PbTe* and *p-TAGS* materials for thermoelectric generator cascade module. *J. Thermoelectricity*, 3, 37 – 44.
7. Anatyshuk, L.I., Lysko V.V. (2014). Methods for assuring high quality electric and thermal contacts when measuring parameters of thermoelectric materials. *J. Thermoelectricity*, 4, 83 – 90.
8. Anatyshuk L.I., Havrylyuk N.V., Lysko V.V. (2012). Methods and equipment for quality control of thermoelectric materials. *J. Electronic Materials*, 41 (6). 1680 – 1685. <https://doi.org/10.1007/s11664-012-1973-1>.
9. Vikhor L.M., Gorskyi P.V., Lysko V.V. (2022). Methods for measuring contact resistances of “metal-thermoelectric material” structures (part 1). *J. Thermoelectricity*, 2, 5 – 24.
10. Vikhor L.M., Gorskyi P.V., Lysko V.V. (2022). Methods for measuring contact resistances of “metal-thermoelectric material” structures (part 2). *J. Thermoelectricity*, 3-4, 5 – 17.
11. Anatyshuk L.I., Lysko V.V. (2020). *Thermoelectricity: Vol. 5. Metrology of Thermoelectric Materials*. Chernivtsi: Bukrek. ISBN 978-617-7770-40-3.
12. Anatyshuk L.I., Lysko V.V. (2014). On improvement of the accuracy and speed in the process of measuring characteristics of thermoelectric materials. *J. Electronic Materials*, 43 (10), 3863 – 3869. <https://doi.org/10.1007/s11664-014-3300-5>.

Надійшла до редакції: 11.12.2023.

Anatyshuk L.I., Acad. NAS Ukraine^{1,2}

Lysko V.V., Cand. Sc (Phys-Math)^{1,2}

Strusovskiy K.I.²

¹ Institute of Thermoelectricity of the NAS and MES of Ukraine, 1 Nauky str.,
Chernivtsi, 58029, Ukraine;

² Yuriy Fedkovych Chernivtsi National University, 2 Kotsiubynskiy str.,
Chernivtsi, 58000, Ukraine
e-mail: anatysh@gmail.com

COMPUTER RESEARCH ON THE ACCURACY OF PROBE METHOD FOR MEASURING THE ELECTRICAL CONTACT RESISTANCE OF “METAL – THERMOELECTRIC MATERIAL”

Physical and computer models have been created to study possible errors in measuring the electrical contact resistance of “metal-thermoelectric material” using the probe method. By means of computer simulation, the distributions of electric potential and temperature in the studied physical model were obtained for different sample geometries, current through the sample, and contact electrical resistance. It has been found that deviations from isothermal conditions in the sample, caused by the influence of the Joule and Peltier effects, can lead to very significant (over 100 %) measurement errors. The possibilities of minimizing these errors by thermostating one side of the sample are considered. Bibl. 12, Figs. 14.

Key words: electrical contact resistance, measurement, computer simulation, accuracy, thermoelectric thermoelectric energy converters.

References

1. Tritt T. (2000). Recent trends in thermoelectric materials research, Part Two (*Semiconductors and Semimetals, Volume 70*). Academic Press, ISBN-13: 978-0127521794.
2. Rowe D.M. (2006). *Thermoelectrics Handbook: Macro to Nano* (1st ed.). CRC Press. <https://doi.org/10.1201/9781420038903>.
3. Vikhor L.M., Anatychuk L.I. and Gorskyi P.V. (2019). Electrical resistance of metal contact to Bi_2Te_3 based thermoelectric legs. *Journal of Applied Physics*, 26, 64503-1 – 164503-8.
4. Anatychuk L.I., Vikhor L.M., Mitskaniuk N.V. (2019). Contact resistance due to potential barrier at thermoelectric material – metal boundary. *J. Thermoelectricity*, 4, 74 – 88.
5. Vikhor, L., Kotsur, M. (2023). Evaluation of efficiency for miniscale thermoelectric converter under the influence of electrical and thermal resistance of contacts. *Energies*, 16, 4082-1 – 22. <https://doi.org/10.3390/en16104082>.
6. Mykhailovsky V.Ya., Lysko V.V., Antoniuk V.V., Maksymuk M.V. (2017). Research on thermoelements based on *n-PbTe* and *p-TAGS* materials for thermoelectric generator cascade module. *J. Thermoelectricity*. 3, 37 – 44.
7. Anatychuk, L.I., Lysko V.V. (2014). Methods for assuring high quality electric and thermal contacts when measuring parameters of thermoelectric materials. *J. Thermoelectricity*, 4, 83 – 90.
8. Anatychuk L.I., Havrylyuk N.V., Lysko V.V. (2012). Methods and equipment for quality control of thermoelectric materials. *J. Electronic Materials*, 41 (6). 1680 – 1685. <https://doi.org/10.1007/s11664-012-1973-1>.
9. Vikhor L.M., Gorskyi P.V., Lysko V.V. (2022). Methods for measuring contact resistances of “metal-thermoelectric material” structures (part 1). *J. Thermoelectricity*, 2, 5 – 24.
10. Vikhor L.M., Gorskyi P.V., Lysko V.V. (2022). Methods for measuring contact resistances of “metal-thermoelectric material” structures (part 2). *J. Thermoelectricity*, 3-4, 5 – 17.
11. Anatychuk L.I., Lysko V.V. (2020). *Thermoelectricity: Vol. 5. Metrology of Thermoelectric Materials*. Chernivtsi: Bukrek. ISBN 978-617-7770-40-3.
12. Anatychuk L.I., Lysko V.V. (2014). On improvement of the accuracy and speed in the process of measuring characteristics of thermoelectric materials. *J. Electronic Materials*, 43 (10), 3863 – 3869. <https://doi.org/10.1007/s11664-014-3300-5>.

Submitted: 11.12.2023.

УДК 537.32

Кобилянський Р.Р., канд. фіз.-мат. наук^{1,2}

Лисько В.В., канд. фіз.-мат. наук^{1,2}

Прибила А.В., канд. фіз.-мат. наук^{1,2}

Константинович І.А., канд. фіз.-мат. наук^{1,2}

Кобилянська А.К., канд. фіз.-мат. наук¹

Бухараєва Н.Р.,¹

Бойчук В.В.^{1,2}

¹ Інститут термоелектрики НАН та МОН України,
вул. Науки, 1, Чернівці, 58029, Україна;

² Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича,
вул. Коцюбинського 2, Чернівці, 58012, Україна
e-mail: anatysh@gmail.com

ТЕХНОЛОГІЧНІ РЕЖИМИ ВИГОТОВЛЕННЯ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ СЕНСОРІВ МЕДИЧНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ

У роботі наведено технологічні режими виготовлення термоелектричних перетворювачів теплового потоку. Встановлено, що оптимальним термоелектричним матеріалом для термобатареї є низькотемпературні матеріали на основі Bi_2Te_3 . Експериментально підтверджено ефективність використання таких технологічних режимів для виготовлення термоелектричних мікробатарей, здатних реєструвати лазерне випромінювання з покращеним коефіцієнтом перетворення в 1–1.5 порядки у порівнянні з існуючими вимірювальними перетворювачами. Вказані технологічні режими значно спрощують та механізують методику виготовлення термоелектричних сенсорів теплового потоку медичного призначення та мікрогенераторів для живлення малопотужної медичної апаратури.

Ключові слова: технологічний режим, термоелектричний перетворювач, термоелектричний сенсор теплового потоку медичного призначення.

Вступ

Загальна характеристика проблеми. Термоелектричні сенсорні теплових потоків знаходять широке застосування в медицині завдяки їх здатності точно вимірювати зміни тепловиділення організму людини [1 – 20]. Це дозволяє використовувати їх для діагностики та моніторингу стану пацієнтів, особливо у випадках, коли важливе виявлення локальних змін температури тіла [21 – 40]. Основні аспекти термоелектричних сенсорів [1 – 40]:

1. Принцип роботи:

- базується на термоелектричному ефекті Зеебека, коли температурна різниця між двома точками викликає виникнення електричної напруги;
- сенсор реагує на тепловий потік, що виникає через різницю температур між двома сторонами сенсора.

2. Застосування в медицині:

- розподіл кровотоку: вимірювання теплового потоку може використовуватися для оцінки мікроциркуляції крові, що корисно при діагностиці діабетичної стопи або для вивчення шкірних патологій;
- моніторинг стану ран: у ранах або післяопераційних швах зміни теплового потоку можуть свідчити про запалення або загоєння;
- діагностика пухлин: пухлини зазвичай супроводжуються локальним підвищенням теплового потоку через інтенсивний кровообіг у зоні ураження;
- нейрофізіологія: сенсори допомагають у вимірюванні теплових змін, спричинених нервовою активністю.

3. Типи сенсорів:

- одноразові або багаторазові пристрої;
- сенсори з високою чутливістю для локалізованого вимірювання, наприклад, у дерматології.

4. Переваги:

- висока точність;
- невеликий розмір, що дозволяє інтегрувати їх у носимі пристрої;
- швидкий відгук на зміну теплового потоку.

5. Технології виробництва:

- використання біосумісних матеріалів;
- мікромеханічне проектування (MEMS) для забезпечення компактності і точності.

Перспективи розвитку таких сенсорів у медицині включають їх інтеграцію в багатофункціональні системи діагностики та реабілітації, що сприяє більш точному і комфортному контролю за станом здоров'я пацієнтів.

Метою даної роботи є розробка спеціальних технологічних режимів виготовлення покращених термоелектричних мікробатарей для сенсорів теплового потоку медичного призначення.

1. Вибір термоелектричного матеріалу для виготовлення мікробатарей

Термоелектричні напівпровідникові матеріали (ТЕМ) повинні задовольняти ряд вимог: зберігати високу добротність в широкому інтервалі температур, володіти значною механічною міцністю, легко оброблятися при виготовленні зразків необхідних розмірів, не зазнавати окислюючої дії атмосфери, не сублимувати або розкладатися при підвищених температурах тощо. Найбільш важливою з цих вимог є досягнення високих значень термоелектричної добротності, від якої в більшості випадків залежить можливість застосування термоелектричного матеріалу [1 – 3].

Класифікація термоелектричного матеріалу зроблена за інтервалом робочої температури: низько-, середньо- та високотемпературні. Низькотемпературні – це напівпровідники з робочою температурою 0 – 350 °С, середньотемпературні 350 – 650 °С, високотемпературні 700 – 1000 °С.

У даному випадку для виготовлення термоелектричних сенсорів використовують низькотемпературні матеріали.

Як було сказано, ТЕМ характеризується добротністю:

$$Z = \frac{\alpha^2 \sigma}{\chi} \quad (1)$$

де α – коефіцієнт термоЕРС, σ – електропровідність, χ – коефіцієнт теплопровідності.

$$\alpha = \frac{E}{\Delta T}, \quad (2)$$

$$\sigma = \frac{I}{U_s}, \quad (3)$$

$$\chi = \frac{I^2 R l}{\Delta T s}. \quad (4)$$

Найбільш ефективними низькотемпературними матеріалами є тверді розчини на основі Bi_2Te_3 .

У процесі відбору матеріалу для виготовлення гілок термобатареї були випробувані низькотемпературні матеріали на основі Bi_2Te_3 , отримані різними методами: монокристали (методом Бріджмена, Чохральського, зонної плавки), екструзії та пресування. На рис. 1 представлені зразки термоелектричного матеріалу n - і p -типу, одержані методом екструзії.



Рис. 1. Екструдовані бруски термоелектричного матеріалу n - і p -типу провідності.

У процесі виготовлення термоелектричної батареї такі бруски розрізаються на тонкі пластини (рис. 2), які в подальшому попарно склеюються між собою.

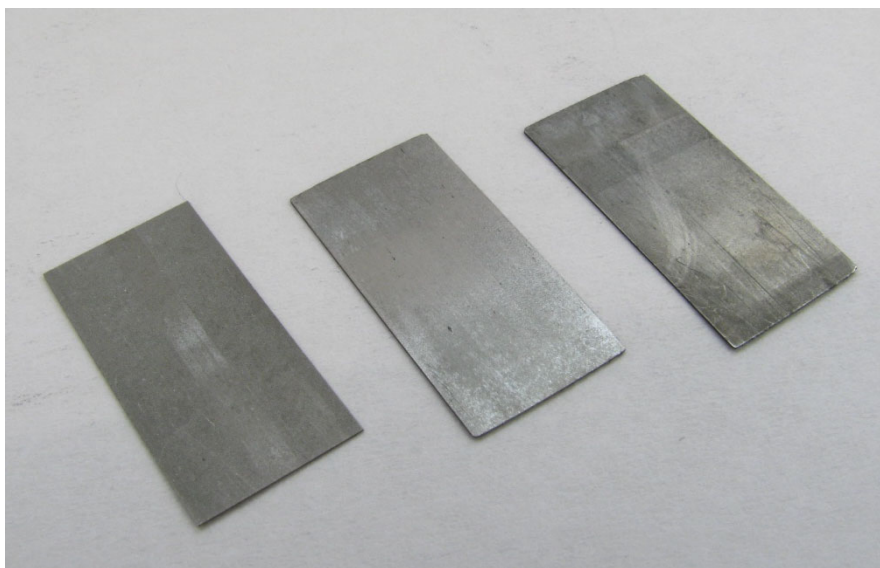


Рис. 2. Пластини термоелектричного матеріалу n - і p -типу провідності.

На відміну від монокристалів, які вирощуються методами Бріджмена, Чохральського, зонної плавки, екструдований матеріал володіє високими механічно технологічними властивостями; однорідністю по довжині стрижнів, високою механічною міцністю, що особливо важливо при виготовленні гілок малих розмірів [1 – 3].

У процесі отримання термоелектричного матеріалу виникає внутрішня напруга внаслідок різних термічних і механічних навантажень. Наявність кінцевих напруг, досягаючи граничних величин міцності, може привести до виникнення мікро- і макротріщин, які суттєво послаблюють міцність матеріалу і можуть погіршити його термоелектричні властивості. Найкращу міцність мають зразки, отримані методом екструзії. Висока механічна міцність екструдованого матеріалу пояснюється відносно високою його однорідністю.

Гілки термобатарей були виготовлені з напівпровідникового матеріалу, отриманого саме методом екструзії.

Велике значення для матеріалів, які використовують в термоелементах, є степінь їх однорідності. Неоднорідності утворюють в середині гілки замкнуті термоелектричні струми, які знижують ефективність термоелементів.

ТЕМ, що отримані з порошків гарячим або холодним пресуванням, завдяки технологічній простоті та можливості виготовлення термоелементів необхідних розмірів в даний час найбільш широко застосовуються [1 – 3].

У найпростішому випадку, коли матеріал всіх зерен однорідний та ізотропний, контакт між зернами ідеальний і вплив різних мікроскопічних дефектів (тріщини, раковини, різного роду включення та каверни) настільки маленький, що їм можна знехтувати, вирази для описання електро- і теплопровідності поршнів ізоморфні, тому незалежно від конфігурації зерен, їх розмірів, взаємної орієнтації і площі контактів відношення σ/χ повинно залишатися постійним. Коефіцієнт термоЕРС також не повинен залежати від перерахованих факторів, тому значення порошкових і монокристалічних матеріалів повинні співпадати. У більшості випадків добротність порошкових матеріалів дещо менша, ніж у монокристалів, із-за додаткового розсіювання фононів і носіїв струму на границях зерен, дислокаціях, вакансіях, мікротріщинах; із-за наявності окисних плівок та ін.

При використанні порошків з анізотропних матеріалів добротність пресованих порошків може виявитися істотно меншою, ніж у монокристалів. Анізотропія термоЕРС при розорієнтації зерен призводить до виникнення вихрових струмів, що також погіршує властивості матеріале.

Для досягнення максимальної добротності необхідно виконувати орієнтацію зерен. У шаруватоподібних матеріалах (в низькотемпературних ТЕМ, що працюють в діапазоні температур $0 \div 300$ °С), представниками яких являються сплави на основі Bi_2Te_3 , така орієнтація досягається при гарячому пресуванні [1 – 3] – зерна розташовуються площинами спайності перпендикулярно напрямку пресування. Орієнтація досягається і при виготовленні зразків методом екструзії. При застосуванні таких прийомів порошковий матеріал стає анізотропним і по добротності наближається до монокристалів.

2. Конструкція термоелектричної мікробатарей

Недоліком вказаної вище технології виготовлення термоелектричних мікробатарей (ТЕБ) є значний відсоток браку пластин термоелектричного матеріалу внаслідок мікротріщин, що можуть виникають при їх шліфовці.

Принцип дії напівпровідникової ТЕБ заснований на безпосередньому перетворюванні теплової енергії в електричну у відповідності з ефектом Зеебека, який говорить, що в замкненому колі, яке складається з двох різнорідних провідників, спаї яких знаходяться при різних температурах, виникає термоЕРС.

Конструкція ТЕБ представляє собою монолітний блок з розмірами, що не перевищує $(22 \times 22 \times 20)$ мм³. Блок складається з 1600 напівпровідникових гілок *p*- і *n*-типу квадратного перетину та ізольованих одна від одної. Гілки *p*- і *n*-типу попарно з'єднані в послідовне електричне коло (рис. 3) і розташовані паралельно відносно теплового потоку, тобто тепловий потік проходить вздовж гілок ТЕБ (по висоті). Крайні в електричному колі гілки *p*- і *n*-типу з'єднані з нікелевими шинами, які приклеєні до двох протилежних бокових поверхонь напівпровідникової ТЕБ [1 – 3].

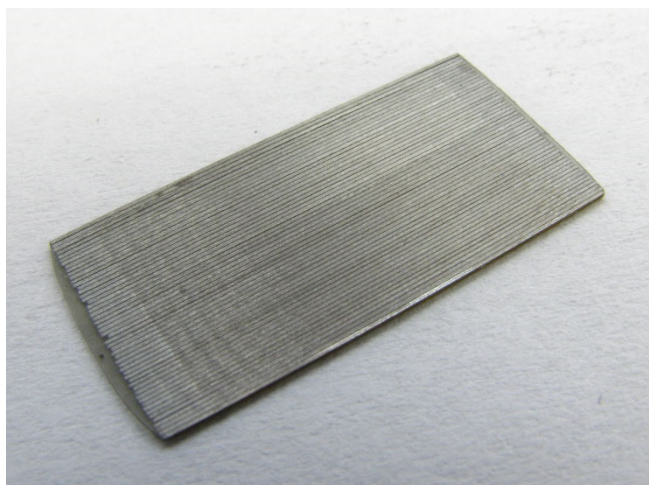


Рис. 3. Склеєні гілки ТЕБ виготовлені з екструдованого термоелектричного матеріалу.

Розміри гілки термопари, що виготовлялася складають: $(20 \times 0.5 \times 0.5)$ мм³. Гілки ТЕБ виготовлені з екструдованого термоелектричного напівпровідникового матеріалу на основі сплавів Bi_2Te_3 . Середні значення електричних параметрів цього матеріалу складають: $\alpha_{cp} = 190$ мкВ К⁻¹, $\sigma_{cp} = 900$ Ом⁻¹см⁻¹.

3. Технологічні режими виготовлення термоелектричної мікробатарей

Мікромодулі представляють собою, як правило, однокаскадні батареї, які виготовляються з низькотемпературних термоелектричних матеріалів на основі потрібних сплавів телуриду вісмуту [1 – 3], які набувають *p*- або *n*- типу провідності в залежності від їх легування. Технологічна схема виготовлення мікромодулів включає наступні етапи: синтез низькотемпературних термоелектричних сплавів *p*- і *n*- типів провідності; дроблення злитків сплавів до порошку з необхідним розміром зерен з подальшою його екструзією через фільтри розміром 7×7 мм² або 5×10 мм². Отримані термоелектричні вітки з відповідним перетином характеризуються високим значенням параметрів в інтервалі температур $200 \div 600$ К і хорошими механічними властивостями, що дозволяє використовувати їх в умовах виробництва. З цих віток алмазним диском нарізуються бруски потрібної довжини і середнім значенням $\alpha \geq 180 \div 200$ мкВ/К та $\sigma \geq 900 \div 1200$ Ом⁻¹см⁻¹. Далі бруски розрізаються за допомогою механічної струнної різки на пластини товщиною 0.7 мм і після відповідної хімічної обробки пластини склеюються між собою, зберігаючи послідовність чергування *p*- і *n*- провідності. Електричною ізоляцією між пластинами служить поліамідна плівка

товщиною 10 мкм, в якості клею вибрано епоксидний компаунд К-400 з пластифікатором. Отримані після сушки блоки розрізались на ряди віток необхідної товщини (в нашому випадку – 0.7 мм). Після хімічного травлення кінці рядів склеєних віток покривалися анти дифузійним шаром з наступним створенням комутаційного покриття. Після цих операцій отримуємо потрібну кількість одиниць мікромодулів, кожен з яких містить вибране число напівелементів (віток), зкомутованих електрохімічним чином.

Структура фрагменту мікромодуля зображена на рис. 4.

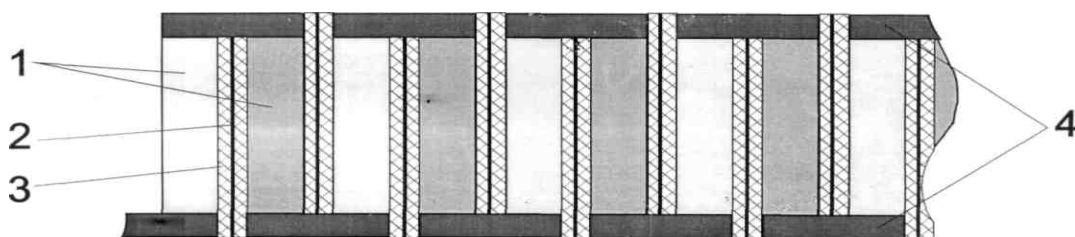


Рис. 4. Фрагмент мікромодуля ТЕБ: 1 – напівелементи р- і n- типу провідності, 2 – поліамідна плівка, 3 – епоксидний компаунд, 4 – комутація.

По вищезгаданій технологічній схемі зібрано 4 одиниці мікромодулів, які через поліамідну плівку були склеєні в блок і зкомутовані між собою з боку тепловиділяючої сторони. На рис. 5 представлено зібраний та зкомутований мікромодуль.

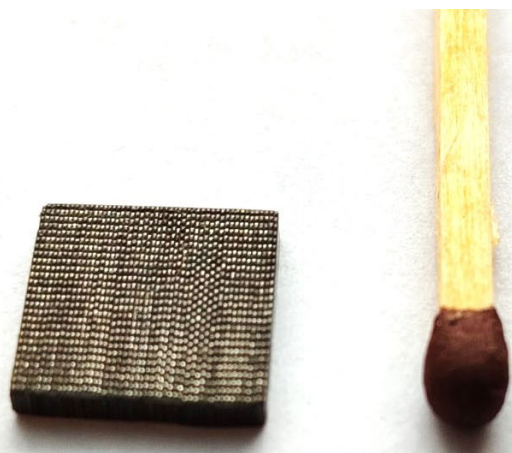


Рис. 5. Зібраний та зкомутований мікромодуль термоелектричної батареї.

До блоку мікромодулів, який фактично являє собою ТЕБ, припаювали електричні виводи, а його теплообмінні сторони покривалися теплопровідним захисним шаром, який містить нітрит бору.

У загальному технологічній ланцюжок виготовлення термоелектричної батареї можна звести до наступної схеми (рис. 6):

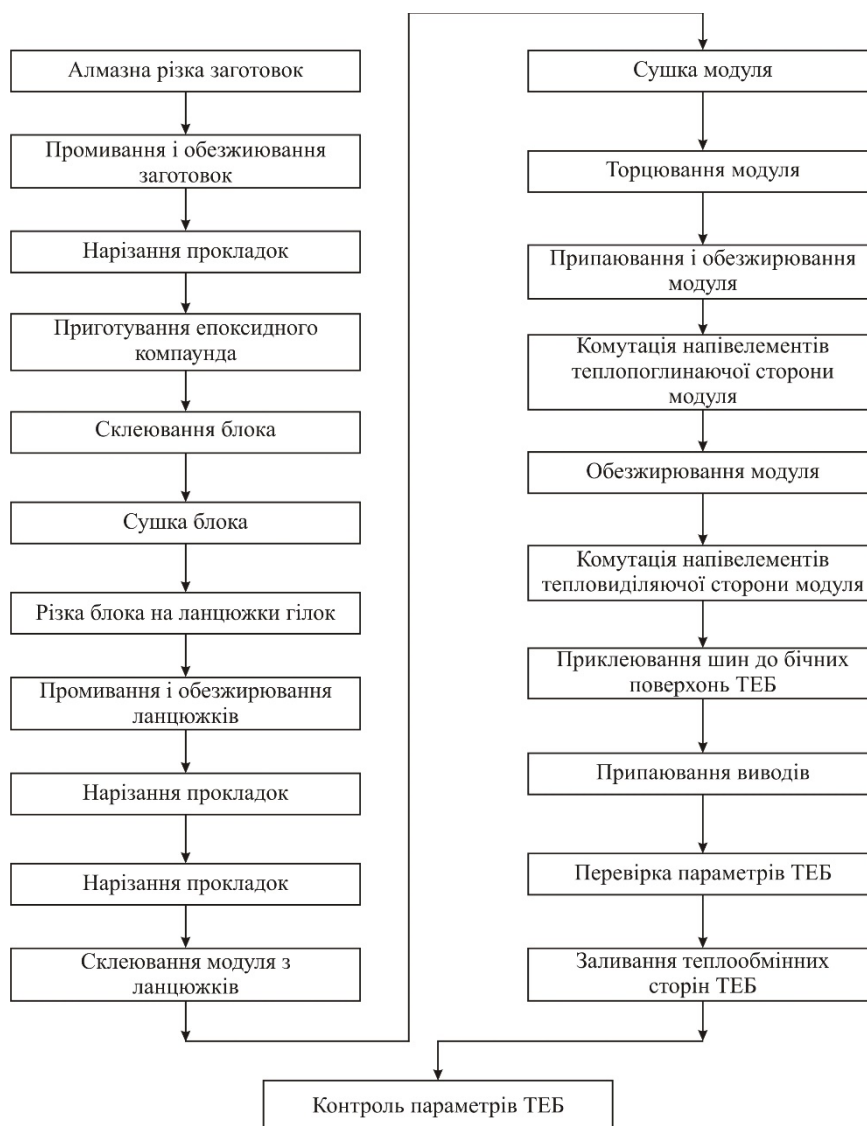


Рис. 6. Технологічна схема виготовлення ТЕБ.

3.1. Антидифузійні шари та комутація термоелектричних мікромодулів

Для створення ТЕБ використовують високоефективні низькотемпературні термоелектричні матеріали, яким являються потрійні сплави на основі телуриду вісмуту Bi_2Te_3 [1 – 3] і які набувають *p*- або *n*-тип провідності в залежності від їх легування.

Відносно висока робоча температура гарячих спаїв напівелементів мікромодулів вимагає застосування антидифузійних шарів на контактних поверхнях напівелементів. Відомі різні технології та методи наплення антидифузійних металевих шарів: хімічні, електрохімічні, занурення у розплав, механічне нанесення, наплення у вакуумі, осадження з газової фази, катодне розпилення, плазмове розпилення. Кожний з вищенаведених методів має негативні і позитивні риси. Найкращі результати забезпечує катодне розпилення. Але надзвичайно мала швидкість осадження покриття і велика енергоємність процесу не дозволяють використовувати цей метод. Плазмове розпилення дозволяє значно збільшити швидкість осадження покриттів, але вимагає застосування досить складного та енергоємного технологічного обладнання. В той же час гальванічні методи не характеризуються малою вартістю технологічного процесу, відносною

простотою обладнання і досить високою якістю металевих шарів. Вибір матеріалів для гальванічних антидифузійних шарів досить обмежений. Справа в тому, що необхідно забезпечити, окрім значної адгезії, ще й малий контактний опір r_0 , який суттєво впливає на термоелектричну добротність Z_{TE} термоелемента [1-3]:

$$Z_{TE} = Z_{TEM} \frac{1}{1 + \frac{2r_0}{r}}, \quad (5)$$

де Z_{TEM} – добротність термоелектричного матеріалу, r – опір напівелемента.

Одним з найбільш придатних для створення антидифузійних контактних шарів вважається нікель Ni . Він забезпечує контактний опір на рівні $1 \div 5 \cdot 10^{-6}$ Ом·см².

Надійність антидифузійних шарів Ni визначається існуванням внутрішніх напруг в металевих покриттях. Класичні сірчаноокислі електроліти Уотса характеризуються досить великими значеннями внутрішніх напруг, тому не можуть використовуватись для створення антидифузійних шарів і комутації високонадійних термоелектричних мікробатарей.

Покриття Ni з нульовими значеннями внутрішніх напруг можливо отримувати використовуючи сучасні електроліти: фтороборатний, сульфаноокислий, сульфаміноокислий фтороборатний, сульфаміново сірчаноокислий.

Найбільш перспективним є сульфаміноокислий електроліт, який дозволяє за рахунок зміни режимів електроосадження регулювати значення напруг від розтягуючих до стискуючих. У роботі досліджено вплив концентрації сульфаміноокислого Ni на значення напруг в осаджених шарах, отриманих в електролітах наступного складу:

1. Нікель сульфаміноокислий, г/л	100 – 800
2. Нікель хлористий, г/л	20
3. Борна кислота, г/л	30
pH	4.0
$t_e, ^\circ C$	40 – 60
$I_k, A/dm^2$	3.10

Отримані результати свідчать, що при збільшенні концентрації сульфаміно-кислого Ni від 100 до 800 г/л напруга розтягування σ в осаджених шарах зменшується і досягає нульових значень при 650 г/л ($t_e = 40$ °C). Якщо надалі збільшувати концентрацію сульфаміно-кислого Ni , то напруги розтягування трансформуються в напруги стискування.

Для нанесення антидифузійних шарів і комутації в мікромодулях був використаний саме сульфаміноокислий нікелевий електроліт. Товщина шару Ni становила 100 – 120 мкм для забезпечення мінімальних значень внутрішніх напруг осадження проводилося при зменшених значеннях густини катодного струму. Також з метою зменшення напруг зразу після закінчення процесу нікелювання термобатарея відпалювалася при температурі 150 °C на протязі 4 годин. У результаті було отримано якісне захисне комутуюче покриття з адгезією не менше ніж 120 кг/см² і великою циклічною стійкістю.

3.2. Підвищення надійності термоелектричної мікробатареї

Одним із ефективних методів підвищення надійності багатоелементних систем є використання резервуючих елементів, які при відмові елемента системи перебирають на себе

повністю або частково функції елемента, що вибув з ладу. У даній роботі був використаний так званий метод пасивного резервування. Він полягає у тому, що вітки багатоелементної ТЕБ шунтуються пасивними резисторами, які при відмові вітки запобігають розмиканню електричного кола ТЕБ і тому відмова спричиняє лише зменшення потужності ТЕБ, але не повну відмову батареї (рис. 7).

Такий метод є економічним і ефективним при оптимальному виборі співвідношення опорів резервованих віток і резервуючих шунтів, яке залежить від критерію відмови ТЕБ. Таким критерієм при пасивному резервуванні є допустимий процент зменшення вихідної потужності ТЕБ за гарантований час працездатності.

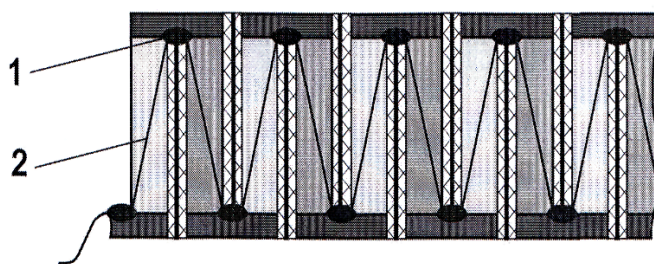


Рис. 7. Фрагмент мікромодуля ТЕБ з пасивними резисторами:
1 – пайка пасивного резистора, 2 – пасивний резистор.

Для розрахунку надійності ТЕБ і оптимізації співвідношення опорів ТЕБ і резервуючи елементів використовувались розроблені в Інституті термоелектрики НАН та МОН України методи і комп'ютерні програми. Результати розрахунку приведені в таблиці 1.

Таблиця 1

Залежність параметрів ТЕБ від кількості зламаних віток

Кількість зламаних віток	$T_x - 50\text{ }^\circ\text{C}$		$T_2 - 250\text{ }^\circ\text{C}$			
	$U, \text{В}$	%	W	%	$\eta, \%$	%
0	6.75	0	0.180	0	2.95	0
1	6.61	2.0	0.172	4.1	2.85	3.5
2	6.53	3.2	0.168	6.9	2.77	6.0
3	6.45	4.4	0.164	9.0	2.65	10.0
4	6.36	5.8	0.159	11.7	2.57	13.0
5	6.27	7.1	0.155	13.8	2.45	17.0

Експериментальні дослідження з вивчення залежності параметрів термоелектричної мікробатарей від кількості зламаних віток показали хорошу відповідність і співпадіння з результатами розрахунку, які приведені в таблиці 1.

Висновки

1. Розроблено спеціальні технологічні режими виготовлення термоелектричних мікробатарей з підвищеною щільністю елементів (до декількох тисяч) на основі високоефективних

напівпровідникових матеріалів, що значно спрощує та механізує методику виготовлення термоелектричних сенсорів теплового потоку медичного призначення та мікрогенераторів для живлення малопотужної медичної апаратури.

2. Встановлено залежності параметрів термоелектричних мікробатерей від кількості зламаних віток та способи підвищення рівня відмови таких мікробатерей шляхом оптимального вибору співвідношення опорів резервованих віток і резервуючих шунтів, чим досягається допустимий процент зменшення вихідної потужності ТЕБ за гарантований час працездатності.
3. Встановлено, що термоелектричні сенсори теплового потоку є перспективними для моніторингу та ранньої діагностики запальних процесів та онкозахворювань. Впровадження таких сенсорів у медичну практику стане ефективним засобом діагностики різноманітних захворювань людини.

Література

1. Анатичук Л.І. Термоелектрика. Т.2. Термоелектричні перетворювачі енергії. Київ, Чернівці: Інститут термоелектрики, 2003. – 376 с.
2. Anatyshuk L.I. (1998). *Thermoelectricity. Vol.1. Physics of thermoelectricity*. Kyiv, Chernivtsi: Institute of Thermoelectricity.
3. Анатичук Л.І. Сучасний стан і деякі перспективи термоелектрики // Термоелектрика. – 2007. – № 2. – С. 7 – 20.
4. Демчук Б.М., Кушнерик Л.Я., Рубленік І.М. Термоелектричні датчики для ортопедії.// Термоелектрика. – 2002. – №4. – С. 80 – 85.
5. Патент України 53104 А. Датчик для попередньої діагностики запальних процесів молочних залоз // А.А. Ашеулов, А.В. Клепиковський, Л.Я. Кушнерик та ін. – 2003.
6. Ашеулов А.А., Кушнерик Л.Я. Термоелектричний прилад для медико-біологічної експрес-діагностики // Технологія та конструювання в електронній апаратурі. – №4. – 2004. – С. 38 – 39.
7. Пат. 71619 Україна, МПК Н01L 35/00. Термоелектричний медичний тепломір / Анатичук Л.І., Кобилянський Р.Р.; Інститут термоелектрики. – № u 2011 14007; заявл. 28.11.11; опубл. 25.07.12, Бюл. № 14.
8. Пат. 72032 Україна, МПК Н01L 35/00. Термоелектричний сенсор для вимірювання температури і теплового потоку / Анатичук Л.І., Кобилянський Р.Р.; Інститут термоелектрики. – № u 2011 14005; заявл. 28.11.11; опубл. 10.08.12, Бюл. № 15.
9. Пат. 73037 Україна, МПК Н01L 35/02. Термоелектричний медичний пристрій / Микитюк П.Д., Кобилянський Р.Р., Слепенюк Т.В.; Інститут термоелектрики. – № u 2012 01922; заявл. 20.02.12; опубл. 10.09.12, Бюл. № 17.
10. Пат. 78619 Україна, МПК Н01L 35/00. Метод визначення густини теплового потоку / Анатичук Л.І., Кобилянський Р.Р.; Інститут термоелектрики. – № u 2012 11018; заявл. 21.09.12; опубл. 25.03.13, Бюл. № 6.
11. Пат. 79929 Україна, МПК Н01L 35/00. Термоелектричний перетворювач теплового потоку для градієнтних тепломірів / Анатичук Л.І.; Інститут термоелектрики. – № u 2012 11857; заявл. 15.10.12; опубл. 13.05.13, Бюл. № 9.
12. Гищук В.С. Електронний реєстратор сигналів сенсорів теплового потоку людини // Термоелектрика. – № 4. – 2012. – С. 105 – 108.

13. Гищук В.С. Електронний реєстратор з обробкою сигналів термоелектричного сенсора теплового потоку // Термоелектрика. – № 1. – 2013. – С. 82 – 86.
14. Гищук В.С. Модернізований прилад для вимірювання теплових потоків людини // Термоелектрика. – №2. – 2013. – С. 91 – 95.
15. Анатичук Л.І., Кобилянський Р.Р. Дослідження впливу термоелектричного тепломіра на визначення тепловиділення людини // Термоелектрика. – № 4. – 2012. – С. 60 – 66.
16. Анатичук Л.І., Кобилянський Р.Р. 3D-модель для визначення впливу термоелектричного тепломіра на точність вимірювання тепловиділення людини // Науковий вісник Чернівецького університету: збірник наук. праць. Фізика. Електроніка. – Т. 2, Вип. 1. – Чернівці: Чернівецький національний університет, 2012. – С. 15 – 20.
17. Анатичук Л.І., Кобилянський Р.Р. Комп'ютерне моделювання показів термоелектричного тепломіра в умовах реальної експлуатації // Термоелектрика. – № 1. – 2013. – С. 53 – 60.
18. Анатичук Л.І., Гіба Р.Г., Кобилянський Р.Р. Про деякі особливості використання медичних тепломірів при дослідженні локальних тепловиділень людини // Термоелектрика. – № 2. – 2013. – С. 67 – 73.
19. Анатичук Л.І., Кобилянський Р.Р., Константинович І.А. Про вплив термоелектричного джерела живлення на точність вимірювання температури і теплового потоку // Термоелектрика. – № 6. – 2013. – С. 53 – 61.
20. Іващук О.І., Морар І.К., Кобилянський Р.Р., Непеляк Л.В., Делей В.Д. Роль теплового потоку черевної порожнини в моніторингу гострого деструктивного панкреатиту // Збірник тез науково-практичної конференції "Актуальні питання хірургії", м. Чернівці, Україна. – 2013. – С. 254 – 259.
21. Кобилянський Р.Р. Про вплив теплової ізоляції на покази термоелектричного сенсора медичного призначення // Науковий вісник Чернівецького університету: збірник наук. праць. Фізика. Електроніка. – Т. 5, Вип. 1. – Чернівці: Чернівецький національний університет, 2016. – С. 45 – 49.
22. Кобилянський Р.Р. Комп'ютерне моделювання показів термоелектричного сенсора медичного призначення // Термоелектрика. – № 4. – 2016. – С. 69 – 77.
23. Гищук В.С., Кобилянський Р.Р., Черкез Р.Г. Багатоканальний прилад для вимірювання температури і густини теплових потоків // Науковий вісник Чернівецького університету: збірник наук. праць. Фізика. Електроніка. – Т. 3, Вип. 1. – Чернівці: Чернівецький національний університет, 2014. – С. 96 – 100.
24. Кобилянський Р.Р., Бойчук В.В. Використання термоелектричних тепломірів у медичній діагностиці // Науковий вісник Чернівецького університету: збірник наук. праць. Фізика. Електроніка. – Т. 4, Вип. 1. – Чернівці: Чернівецький національний університет, 2015. – С. 90 – 96.
25. Анатичук Л.І., Іващук О.І., Кобилянський Р.Р., Постевка І.Д., Бодяка В.Ю., Гушул І.Я. Термоелектричний прилад для вимірювання температури і густини теплового потоку "АЛТЕК-10008" // Термоелектрика. – № 1. – 2016. – С. 76 – 84.
26. Анатичук Л.І., Юрик О.Є., Кобилянський Р.Р., Рой І.В., Фіщенко Я.В., Слободянюк Н.П., Юрик Н.Є., Дуда Б.С. Термоелектричний прилад для діагностики запальних процесів та неврологічних проявів остеохондрозу хребта людини // Термоелектрика. – № 3. – 2017. – С. 54 – 67.

27. Юрик О.Є., Анатичук Л.І., Рой І.В., Кобилянський Р.Р., Фіщенко Я.В., Слободянюк Н.П., Юрик Н.Є., Дуда Б.С. Особливості теплового обміну у пацієнтів з неврологічними проявами остеохондрозу в попереково-крижовому відділі хребта // Травма. – Т.18. – № 6. – 2017.
28. Анатичук Л.І., Лусте О.Я., Кобилянський Р.Р. Інформаційно-енергетична теорія термоелектричних сенсорів температури і теплового потоку медичного призначення // Термоелектрика. – № 4. – 2017. – С. 5 – 20.
29. Anatychuk L.I., Kobylanskyi R.R., Cherkez R.G., Konstantynovych I.A., Hoshovskyi V.I., Tiumentsev V.A. (2017). Thermoelectric device with electronic control unit for diagnostics of inflammatory processes in the human organism. Tekhnologiya i konstruirovaniye v elektronnoi apparature – Technology and Design in Electronic Equipment, 6, 44 – 48.
30. Анатичук Л.І., Іващук О.І., Кобилянський Р.Р., Постевка І.Д., Бодяка В.Ю., Гушул І.Я., Чупровська Ю.Я. Про вплив температури навколишнього середовища на покази термоелектричних сенсорів медичного призначення // Сенсорна електроніка і мікросистемні технології. – Т. 15. – № 1. – 2018. – С. 17 – 29.
31. Анатичук Л.І., Пасєчнікова Н.В., Науменко В.О., Задорожний О.С., Гаврилюк М.В., Кобилянський Р.Р. Термоелектричний прилад для визначення теплового потоку з поверхні очей // Термоелектрика. – № 5. – 2018. – С. 52 – 67.
32. Анатичук Л.І., Кобилянський Р.Р., Константинович І.А. Градування термоелектричних сенсорів теплового потоку // Труды XV Міжнародної науково-практичної конференції «Сучасні інформаційні та електронні технології» 26-30 травня 2014 року. – Т. 2. – Одеса, Україна. – 2014. – С. 30 – 31.
33. Анатичук Л.І., Кобилянський Р.Р., Константинович І.А., Лисько В.В., Пуганцева О.В., Розвер Ю.Ю., Тюменцев В.А. Стенд для градування термоелектричних перетворювачів теплового потоку // Термоелектрика. – № 5. – 2016. – С. 71 – 79.
34. Анатичук Л.І., Кобилянський Р.Р., Константинович І.А., Кузь Р.В., Маник О.М., Ніцович О.В., Черкез Р.Г. Технологія виготовлення термоелектричних мікробатарей // Термоелектрика. – № 6. – 2016. – С. 49 – 54.
35. Анатичук Л.І., Разіньков В.В., Бухараєва Н.Р., Кобилянський Р.Р. Термоелектричний браслет // Термоелектрика. – № 2. – 2017. – С. 58 – 72.
36. Анатичук Л.І., Тодуров Б.М., Кобилянський Р.Р., Джал С.А. Про використання термоелектричних мікрогенераторів для живлення електрокардіостимуляторів // Термоелектрика. – № 5. – 2019. С. 63 – 88.
37. Анатичук Л.І., Юрик О.Є., Страфун С.С., Сташкевич А.Т., Кобилянський Р.Р., Чев'юк А.Д., Юрик Н.Є., Дуда Б.С. Теплометричні показники у пацієнтів з хронічним болем у попереку // Термоелектрика. – № 1. – 2021. С. 51 – 64.
38. Chunzhi Wang, Hongzhe Jiao, Lukyan Anatychuk, Nataliya Pasyechnikova, Volodymyr Naumenko, Oleg Zadorozhnyy, Lyudmyla Vikhor, Roman Kobylanskyi, Roman Fedoriv, Orest Kochan (2022). Development of a temperature and heat flux measurement system based on microcontroller and its application in ophthalmology. *Measurement Science Review*, 22 (2), 73 – 79.
39. Кобилянський Р.Р., Прибила А.В., Константинович І.А., Бойчук В.В. Результати експериментальних досліджень термоелектричних медичних сенсорів теплового потоку // Термоелектрика №3-4. – 2022. С. 70 – 83.
40. Yuryk O., Anatychuk L., Kobylanskyi R., Yuryk N. (2023). *Measurement of heat flux density as a new method of diagnosing neurological diseases*. Kharkiv: PC Technology Center, 31 – 68.

Надійшла до редакції: 01.12.2023.

Kobylianskyi R.R., *Cand.Sc.(Phys-Math)*^{1,2}

Lysko V.V., *Cand. Sc (Phys-Math)*^{1,2}

Prybyla A.V., *Cand. Sc (Phys-Math)*^{1,2}

Konstantynovych I.A., *Cand. Sc. (Phys-Math)*^{1,2}

Kobylianska A.K., *Cand. Sc (Phys-Math)*¹

Bukharayeva N.R.,¹

Boychuk V.V.²

¹ Institute of Thermoelectricity of the NAS and MES of Ukraine,

1 Nauky str., Chernivtsi, 58029, Ukraine;

² Yuriy Fedkovych Chernivtsi National University, 2 Kotsiubynskyi str.,
Chernivtsi, 58000, Ukraine, e-mail: anatyck@gmail.com

TECHNOLOGICAL MODES OF MANUFACTURING MEDICAL PURPOSE THERMOELECTRIC SENSORS

This work presents technological modes of manufacturing thermoelectric heat flux converters. It has been established that the optimal thermoelectric material for a thermopile is low-temperature materials based on Bi_2Te_3 . The effectiveness of using such technological modes for manufacturing thermoelectric microthermopiles capable of recording laser radiation with an improved conversion coefficient of 1 – 1.5 orders of magnitude compared to existing measuring transducers has been experimentally confirmed. The specified technological modes significantly simplify and mechanize the method of manufacturing medical purpose thermoelectric heat flux sensors and microgenerators for powering low-power medical equipment.

Key words: technological mode, thermoelectric converter, medical purpose thermoelectric heat flux sensor.

References

1. Anatyckuk L.I. (2003). *Thermoelectricity. Vol. 2. Thermoelectric power converters*. Kyiv, Chernivtsi: Institute of Thermoelectricity.
2. Anatyckuk L.I. (1998). *Thermoelectricity. Vol.1. Physics of thermoelectricity*. Kyiv, Chernivtsi: Institute of Thermoelectricity.
3. Anatyckuk L.I. (2007). Current status and some prospects of thermoelectricity. *J. Thermoelectricity*, 2, 7 – 20.
4. Demchuk B.M., Kushneryk L.Ya., Rublenyk I.M. (2002). Thermoelectric sensors for orthopaedics. *J. Thermoelectricity*, 4, 80 – 85.
5. Patent of Ukraine 53104 A. (2003). Sensor for preliminary diagnosis of inflammatory processes of the mammary glands. A.A. Ashcheulov, A.V. Klepikovsky, L.Ya. Kushneryk, et al.
6. Ashcheulov A.A., Kushneryk L.Ya. (2004). Thermoelectric device for medico-biological express diagnostics. *Technology and Design in Electronic Equipment*, 4, 38 – 39.
7. *Patent of Ukraine 71619* (2012). Thermoelectric medical heat meter. L.I. Anatyckuk, R.R. Kobylianskyi. Institute of Thermoelectricity (In Ukrainian).
8. *Patent of Ukraine 72032* (2012). Thermoelectric sensor for temperature and heat flux measurement. L.I. Anatyckuk, R.R. Kobylianskyi. Institute of Thermoelectricity (In Ukrainian).

9. *Patent of Ukraine 73037* (2012). Thermoelectric medical device. P.D. Mykytiuk, R.R. Kobylanskyi, T.V. Slepniuk. Institute of Thermoelectricity (In Ukrainian).
10. *Patent of Ukraine 78619* (2013). Method for determination of heat flux density. L.I. Anatyshchuk, R.R. Kobylanskyi. Institute of Thermoelectricity (In Ukrainian).
11. *Patent of Ukraine 79929* (2013). Thermoelectric converter of heat flux for gradient heat meters. L.I. Anatyshchuk. Institute of Thermoelectricity (In Ukrainian).
12. Gischuk V.S. (2012). Electronic recorder of human heat flux sensor signals. *J. Thermoelectricity*, 4, 105 – 108.
13. Gischuk V.S. (2013). Electronic recorder with signal processing of thermoelectric heat flux sensor. *J. Thermoelectricity*, 1, 82 – 86.
14. Gischuk V.S. (2013). Modernized device for measuring human heat fluxes. *J. Thermoelectricity*, 2, 91 – 95.
15. Anatyshchuk L.I., Kobylanskyi R.R. (2012). Study of the influence of thermoelectric heat meter on determination of human heat release. *J. Thermoelectricity*, 4, 60 – 66.
16. Anatyshchuk L.I., Kobylanskyi R.R. (2012). 3D-model for determination of the influence of thermoelectric heat meter on the accuracy of measuring human heat release. *Scientific Herald of Chernivtsi University: Collected papers. Physics. Electronics. Vol. 2, Issue 1*. Chernivtsi: Chernivtsi National University, 15 – 20.
17. Anatyshchuk L.I., Kobylanskyi R.R. (2013). Computer simulation of thermoelectric heat meter readings in real-world operating conditions. *J. Thermoelectricity*, 1, 53 – 60.
18. Anatyshchuk L.I., Giba R.G., Kobylanskyi R.R. On some features of the use of medical heat meters in the study of local human heat release. *J. Thermoelectricity*, 2, 67 – 73.
19. Anatyshchuk L.I., Kobylanskyi R.R., Konstantynovich I.A. (2013). On the influence of a thermoelectric power source on the accuracy of temperature and heat flux measurement. *J. Thermoelectricity*, 6, 53 – 61.
20. Ivashchuk O.I., Morar I.K., Kobylanskyi R.R., Nepelyak L.V., Deley V.D. (2013). The role of abdominal heat flow in monitoring acute destructive pancreatitis. *Abstracts of scientific and practical conference "Current issues in surgery"*, Chernivtsi, Ukraine, 254 – 259.
21. Kobylanskyi R.R. (2016). The influence of thermal insulation on the readings of thermoelectric medical sensor. *Scientific Herald of Chernivtsi University: Collected papers. Physics. Electronics. Vol. 5, Issue 1*. Chernivtsi: Chernivtsi National University, 45 – 49.
22. Kobylanskyi R.R. (2016). Computer simulation of readings of a medical thermoelectric sensor. *J. Thermoelectricity*, 4, 69 – 77.
23. Gischuk V.S., Kobylanskyi R.R., Cherkez R.G. (2014). Multichannel device for measuring the temperature and density of heat fluxes. *Scientific Herald of Chernivtsi University: Collected papers. Physics. Electronics. Vol. 3, Issue. 1*. Chernivtsi: Chernivtsi National University, 96 – 100.
24. The use of thermoelectric heat meters in medical diagnostics. *Scientific Herald of Chernivtsi University: Collected papers. Physics. Electronics. Vol. 4, Issue 1*. Chernivtsi: Chernivtsi National University, 90 – 96.
25. Anatyshchuk L.I., Ivashchuk O.I., Kobylanskyi R.R., Postevka I.D., Bodiaka V.Yu., Gushul I.Ya. (2016). Thermoelectric device for measuring the temperature and density of heat flux "ALTEC-10008". *J. Thermoelectricity*, 1, 76 – 84.
26. Anatyshchuk L.I., Yuryk O.E., Kobylanskyi R.R., Roy I.V., Fishchenko Ya.V., Slobodianiuk N.P., Yuryk N.E., Duda B.S. (2017). Thermoelectric device for diagnosing inflammatory processes and neurological manifestations of osteochondrosis of the human spine. *J. Thermoelectricity*, 3, 54 – 67.

27. Yuryk O.E., Anatyshuk L.I., Roy I.V., Kobylianskyi R.R., Fishchenko Ya.V., Slobodianuk N.P., Yuryk N.E., Duda B.S. (2017). Peculiarities of heat exchange in patients with neurological manifestations of osteochondrosis in the lumbosacral spine. *Trauma*, 18 (6).
28. Anatyshuk L.I., Luste O.J, Kobylianskyi R.R. (2017). Information and energy theory of thermoelectric temperature and heat flux sensors for medical purposes. *J. Thermoelectricity*, 4, 5 – 20.
29. Anatyshuk L.I., Kobylianskyi R.R., Cherkez R.G., Konstantynovych I.A., Hoshovskiy V.I., Tiumentsev V.A. (2017). Thermoelectric device with electronic control unit for diagnostics of inflammatory processes in the human organism. *Tekhnologiya i konstruirovaniye v elektronnoi apparature – Technology and Design in Electronic Equipment*, 6, 44 – 48.
30. Anatyshuk L.I., Ivashchuk O.I., Kobylianskyi R.R., Postevka I.D., Bodiaka V.Yu., Gushul I.Ya., Chuprovskaya Yu.Ya. (2018). On the influence of ambient temperature on the readings of thermoelectric medical sensors. *Sensor Electronics and Microsystem Technologies*, 15 (1), 17 – 29.
31. Anatyshuk L.I., Pasychnikova N.V., Naumenko V.O., Zadorozhnyi O.S., Havryliuk M.V., Kobylianskyi R.R. (2018). Thermoelectric device for determination of heat flux from the surface of eyes. *J. Thermoelectricity*, 5, 52 – 67.
32. Anatyshuk L.I., Kobylianskyi R.R., Konstantynovych I.A. (2014). Calibration of thermoelectric heat flux sensors. *Proc. of XV International scientific and practical conference “Modern information and electronic technologies”* (Odesa, Ukraine, May 26-30, 2014.) Vol. 2, 30 – 31.
33. Anatyshuk L.I., Kobylianskyi R.R., Konstantynovych I.A., Lysko V.V., Pugantseva O.V., Rozver Yu.Yu., Tiumentsev V.A. (2016). Calibration bench for thermoelectric heat flux converters. *J. Thermoelectricity*, 5, 71 – 79.
34. Anatyshuk L.I., Kobylianskyi R.R., Konstantynovych I.A., Kuz R.V., Manyk O.M., Nitsovich O.V., Cherkez R.G. (2016). Manufacturing technology of thermoelectric microthermopiles. *J. Thermoelectricity*, 6, 49 – 54.
35. Anatyshuk L.I., Razinkov V.V., Bukharayeva N.R., Kobylianskyi R.R. (2017). Thermoelectric bracelet. *J. Thermoelectricity*, 2, 58 – 72.
36. Anatyshuk L.I., Todurov B.M., Kobylianskyi R.R., Dzhal S.A. (2019). On the use of thermoelectric microgenerators to power pacemakers. *J. Thermoelectricity*, 5, 63 – 88.
37. Anatyshuk L.I., Yuryk O.E., Strafun S.S., Stashkevich A.T., Kobylianskyi R.R., Cheviuk A.D., Yuryk N.E., Duda B.S. (2021). Thermometric indicators in patients with chronic low back pain. *J. Thermoelectricity*, 1, 51 – 64.
38. Chunzhi Wang, Hongzhe Jiao, Lukyan Anatyshuk, Nataliya Pasychnikova, Volodymyr Naumenko, Oleg Zadorozhnyy, Lyudmyla Vikhor, Roman Kobylianskyi, Roman Fedoriv, Orest Kochan (2022). Development of a temperature and heat flux measurement system based on microcontroller and its application in ophthalmology. *Measurement Science Review*, 22 (2), 73 – 79.
39. Kobylianskyi R.R., Prybyla A.V., Konstantynovych I.A., Boychuk V.V. (2022). Results of experimental investigations of thermoelectric medical heat flux sensors, *J. Thermoelectricity*, 3-4, 70 – 83.
40. Yuryk O., Anatyshuk L., Kobylianskyi R., Yuryk N. (2023). *Measurement of heat flux density as a new method of diagnosing neurological diseases*. Kharkiv: PC Technology Center, 31 – 68.

Submitted: 01.12.2023.

Кшевцевський О.С., канд. фіз.-мат. наук¹
Черкез Р.Г., доктор фіз.-мат. наук^{1,2}
Мазар Ю.І.¹

¹ Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича,
вул. Коцюбинського 2, Чернівці, 58012, Україна;

² Інститут термоелектрики НАН та МОН України,
вул. Науки, 1, Чернівці, 58029, Україна;

e-mail: anatysh@gmail.com

ОЦІНКА ЕФЕКТИВНОСТІ ЧАСТИННОГО ВИПАДКУ ПРОЦЕСІВ ТЕПЛОМАСООБМІНУ МІЖ ТЕПЛОВИМИ НАСОСАМИ І РУХОМОЮ РЕЧОВИНОЮ. ЧАСТИНА 4

Представлена теоретична модель для оцінки ефективності роботи частинного випадку процесів, в яких має місце тепловий контакт рухомої речовини (або принаймні частини цієї рухомої речовини) з теплопоглинальною і тепловиділяючою теплообмінними частинами принаймні двох теплових насосів для випадку нагрівання рухомої речовини у її вхідному потоці всіма окремо взятими термоелектричними тепловими насосами. Наведені математичні вирази для відповідних оціночних розрахунків та приклади результатів таких розрахунків.

Ключові слова: тепловий насос, рухома речовина, тепломасообмін, ефективність, енергоефективність, термоелектричний тепловий насос, термоелементи.

Вступ

Ця робота (частина 4) є продовженням попередніх робіт [1, 2, 3] (частин 1 – 3). У цій частині 4 будемо використовувати позначення, скорочення (зокрема, словосполучення) та аббревіатури, які були введені в [1, 2, 3], у тому ж значенні, як і в [1, 2, 3]. В роботі [3] отримані математичні вирази для оцінки ефективності *досліджуваного способу тепломасообміну* та наведені приклади відповідних розрахунків, для випадку охолодження РР у її вхідному потоці всіма окремо взятими ТТН за умови, що $T_{1,n}^{PP} = T_{2,n}^{PP}$ згідно з рис. 2 [1] (випадок нагрівання РР у її вхідному потоці всіма окремо взятими ТТН в роботі [3] не розглядається).

Метою цієї роботи є створення теоретичних передумов для наближеної кількісної оцінки ефективності (в першу чергу – енергоефективності) *досліджуваного способу тепломасообміну* [1 - 6] з використанням ТТН, які можуть працювати в різних режимах, для випадку нагрівання РР у її вхідному потоці всіма окремо взятими ТТН згідно з рис. 3 [1].

Для реалізації такої мети *завданнями цієї роботи* є створення оціночної моделі, отримання математичних виразів для оціночних розрахунків та отримання прикладів відповідних розрахунків для випадку нагрівання РР у її вхідному потоці всіма окремо взятими ТТН згідно з рис. 3 [1], зокрема, для випадку, коли $T_{1,n}^{PP} \neq T_{2,n}^{PP}$.

Опис оціночної моделі та рівняння для оціночних розрахунків

Розглянемо наступний приклад досліджуваних процесів. Розглянемо процеси за участю РР і принаймні одного ТТН (всі ТН, які використовуються у цих процесах – це ТТН на основі термоелементів [7]), в яких згідно з рис. 3 [1] РР у її вхідному потоці нагрівають всіма окремо взятими ТТН. Нехай корисною дією цих процесів є підтримування різниці температур РР у її вхідному потоці між положеннями 1.0 та 1.n згідно з рис. 3 [1] (для деякої температури РР на вході у положенні 1.0). Ця корисна дія при цьому здійснюється завдяки сумарній споживаній електричній потужності всіма ТТН W^{TTH} (а більш безпосередньо завдяки сумарній теплопродуктивності всіх ТТН Q_{hot}^{TTH}). У цій роботі (частині 4) витрати енергії на створення потоку РР враховувати не будемо.

Розглянемо окремо взятий i -й ТТН.

Використаємо загально відоме співвідношення для визначення опалювального коефіцієнта термоелементів i -го ТТН μ_i^{TE} [8]:

$$\mu_i^{TE} = \frac{Q_{hot,i}^{TE}}{W_i^{TE}}, \quad (4.1)$$

де

$$Q_{hot,i}^{TE} = \alpha_i I_i T_{hot,i}^{TE} + \frac{1}{2} I_i^2 r_i - k_i (T_{hot,i}^{TE} - T_{cool,i}^{TE}); \quad (4.2)$$

$$W_i^{TE} = I_i^2 r_i + \alpha_i (T_{hot,i}^{TE} - T_{cool,i}^{TE}) I_i; \quad (4.3)$$

$Q_{hot,i}^{TE}$ – загальна (сумарна) теплопродуктивність термоелементів i -го ТТН; W_i^{TE} – загальна (сумарна) електрична потужність, яку споживають термоелементи i -го ТТН; α_i – загальний (сумарний) диференціальний коефіцієнт Зеебека матеріалу термоелементів i -го ТТН; I_i – сила струму, який протікає через термоелементи i -го ТТН; r_i – загальний (сумарний) електричний опір термоелементів i -го ТТН; k_i – загальна (сумарна) теплопровідність термоелементів i -го ТТН; $T_{hot,i}^{TE}$ – температура тепловиділяючих спаїв термоелементів i -го ТТН; $T_{cool,i}^{TE}$ – температура теплопоглинальних спаїв термоелементів i -го ТТН.

Опалювальний коефіцієнт i -го ТТН, який працює у досліджуваному процесі згідно з рис. 3 [1] та з врахуванням припущення 6 [1] ($d = const$) μ_i^{TTH} :

$$\mu_i^{TTH} = \frac{Q_{hot,i}^{TTH}}{W_i^{TTH}} = \frac{T_{hot,i}^{PP} - T_{hot,(i-1)}^{PP}}{(T_{hot,i}^{PP} - T_{hot,(i-1)}^{PP}) - (T_{cool,i}^{PP} - T_{cool,(i-1)}^{PP})}, \quad (4.4)$$

де $Q_{hot,i}^{TTH}$ – теплопродуктивність i -го ТТН; W_i^{TTH} – потужність, яку споживає i -й ТТН; $T_{hot,i}^{PP}$ – температура РР одразу ж після її ТК з тепловиділяючою ТЧ i -го ТТН; $T_{hot,(i-1)}^{PP}$ – температура РР безпосередньо перед її ТК з тепловиділяючою ТЧ i -го ТТН; $T_{cool,i}^{PP}$ – температура РР безпосередньо перед її ТК з теплопоглинальною ТЧ i -го ТТН; $T_{cool,(i-1)}^{PP}$ – температура РР одразу ж після її ТК з теплопоглинальною ТЧ i -го ТТН.

Нехай $Q_{hot,i}^{TTH} = Q_{hot,i}^{TE}$ і $W_i^{TTH} = W_i^{TE}$. Тоді на основі виразів (4.1) і (4.4) можна записати:

$$\mu_i^{TE} = \mu_i^{TTH}, \quad (4.5)$$

$$\frac{T_{hot,i}^{PP} - T_{hot,(i-1)}^{PP}}{(T_{hot,i}^{PP} - T_{hot,(i-1)}^{PP}) - (T_{cool,i}^{PP} - T_{cool,(i-1)}^{PP})} = \frac{\alpha_i I_i T_{hot,i}^{TE} + \frac{1}{2} I_i^2 r_i - k_i (T_{hot,i}^{TE} - T_{cool,i}^{TE})}{I_i^2 r_i + \alpha_i (T_{hot,i}^{TE} - T_{cool,i}^{TE}) I_i}. \quad (4.6)$$

Будемо вважати, що передача тепла від тепловиділяючих спаїв термоелементів i -го ТТН до РР здійснюється через середовище, яке характеризується відповідним опором теплопередачі (термічним опором) $R_{hot,i}$, а передача тепла від РР до теплопоглинальних спаїв термоелементів i -го ТТН здійснюється через середовище, яке характеризується відповідним опором теплопередачі (термічним опором) $R_{cool,i}$. Також будемо вважати, що при цьому інших додаткових факторів, які б могли впливати на теплообмін між РР і i -м ТТН немає. Тоді можна записати наступні рівняння, які, зокрема, відображають взаємозв'язок між температурами спаїв термоелементів i -го ТТН і РР (у відповідних положеннях її руху):

$$T_{hot,i}^{TE} - T_{hot,i}^{PP} = Q_{hot,i}^{TE} R_{hot,i}, \quad (4.7)$$

$$T_{hot,i}^{TE} - T_{hot,i}^{PP} = \left(\alpha_i I_i T_{hot,i}^{TE} + \frac{1}{2} I_i^2 r_i - k_i (T_{hot,i}^{TE} - T_{cool,i}^{TE}) \right) R_{hot,i} \quad (4.8)$$

(вираз (4.8) отриманий з використанням виразу (4.2));

$$T_{cool,(i-1)}^{PP} - T_{cool,i}^{TE} = Q_{cool,i}^{TE} R_{cool,i}, \quad (4.9)$$

$$T_{cool,(i-1)}^{PP} - T_{cool,i}^{TE} = \left(\alpha_i I_i T_{cool,i}^{TE} - \frac{1}{2} I_i^2 r_i - k_i (T_{hot,i}^{TE} - T_{cool,i}^{TE}) \right) R_{cool,i}, \quad (4.10)$$

де $Q_{cool,i}^{TE}$ – загальна (сумарна) холодопродуктивність термоелементів i -го ТТН (

$$Q_{cool,i}^{TE} = \alpha_i I_i T_{cool,i}^{TE} - \frac{1}{2} I_i^2 r_i - k_i (T_{hot,i}^{TE} - T_{cool,i}^{TE}) \quad [8]).$$

З врахуванням припущення 6 [1] та інформації, яка наведена вище запишемо рівняння, яке, зокрема, відображає взаємозв'язок між загальною (сумарною) теплопродуктивністю термоелементів i -го ТТН, зміною температури РР в результаті її ТК з тепловиділяючою ТЧ i -го ТТН та теплоємнісними витратами РР, V_C^{PP} [3]:

$$V_C^{PP} (T_{hot,i}^{PP} - T_{hot,(i-1)}^{PP}) = \alpha_i I_i T_{hot,i}^{TE} + \frac{1}{2} I_i^2 r_i - k_i (T_{hot,i}^{TE} - T_{cool,i}^{TE}). \quad (4.11)$$

З врахуванням припущення 6 [1] та інформації, яка наведена вище запишемо рівняння, яке, зокрема, відображає взаємозв'язок між загальною (сумарною) холодопродуктивністю термоелементів i -го ТТН, зміною температури РР в результаті її ТК з теплопоглинальною ТЧ i -го ТТН та теплоємнісними витратами РР:

$$V_C^{PP} (T_{cool,i}^{PP} - T_{cool,(i-1)}^{PP}) = \alpha_i I_i T_{cool,i}^{TE} - \frac{1}{2} I_i^2 r_i - k_i (T_{hot,i}^{TE} - T_{cool,i}^{TE}). \quad (4.12)$$

З врахуванням припущення 6 [1] та інформації, яка наведена вище запишемо рівняння, яке, зокрема, відображає взаємозв'язок між загальною (сумарною) споживаною потужністю термоелементів i -го ТТН, сумарною зміною температури РР в результаті її ТК з теплопоглинальною і тепловиділяючою ТЧ i -го ТТН та теплоємнісними витратами РР:

$$V_C^{PP} \left((T_{hot,i}^{PP} - T_{hot,(i-1)}^{PP}) - (T_{cool,i}^{PP} - T_{cool,(i-1)}^{PP}) \right) = I_i^2 r_i + \alpha_i (T_{hot,i}^{TE} - T_{cool,i}^{TE}) I_i. \quad (4.13)$$

У цій роботі (частині 4) будемо вважати, що величини $R_{hot,i}$, $R_{cool,i}$, α_i , r_i , k_i не залежать від температури.

Рівняння (4.6), (4.7), (4.9), (4.11), (4.12), (4.13) можна використовувати для оціночних розрахунків режимів роботи окремо взятих ТТН та досліджуваних процесів в загалом.

Для описаного вище прикладу будемо використовувати показник енергетичної ефективності досліджуваного процесу ω_{hot} :

$$\omega_{hot} = \frac{Q_{hot}^{TTH}}{W^{TTH}} = \frac{\Delta T_{hot}^{PP}}{\Delta T_{hot}^{PP} - \Delta T_{cool}^{PP}} \quad (4.15)$$

(права частина цього виразу отримана з використанням виразів (1), (54) і (55) [1]), де ΔT_{hot}^{PP} – відповідно до схеми рис. 3 [1] різниця температур PP, яка утворюється внаслідок нагрівання PP у її вхідному потоці всіма окремо взятими ТТН; ΔT_{cool}^{PP} – відповідно до схеми рис. 3 [1] різниця температур PP, яка утворюється внаслідок охолодження PP у її вихідному потоці всіма окремо взятими ТТН.

Зазначимо, що коли у досліджуваному процесі використовується лише один ТТН, тоді ω_{hot} дорівнює опалювальному коефіцієнту цього єдиного ТТН μ_1^{TTH} [9 – 11].

Для реалізації одного із завдань цієї роботи були здійснені деякі оціночні розрахунки з використанням описаних вище оціночної моделі та рівнянь для оціночних розрахунків.

Результати оціночних розрахунків та їх особливості

Вихідні дані та деякі результати відповідних розрахунків, які стосуються розглядуваного в цій роботі прикладу досліджуваного процесу, представлені (в скороченому вигляді) в таблиці 4.1. Заголовки стовпців таблиці 4.1 містять послідовно, згори донизу, текстовий опис відповідних величин, їх символічне позначення (за наявності) та розмірність (за наявності), які відокремлені пунктирними лініями. В таблиці 4.1 вихідні дані та результати розрахунків позначені різними кольорами (вихідні дані – цим кольором, а результати розрахунків – цим іншим кольором).

Також інформація про розрахунки представлена на рисунках 4.1 - 4.7.

Для всіх випадків розглядуваного прикладу сумарний перепад температур PP у її вхідному потоці відповідно до виразу (54) [1] та схеми рис. 3 [1] однаковий і дорівнює 5 K:

$$\Delta T_1^{PP} = \Delta T_{hot}^{PP} = 5 \text{ K} . \quad (4.16)$$

Також для всіх випадків розглядуваного прикладу однакова і температура PP на вході згідно з рис. 3 [1]:

$$T_{1,0}^{PP} = 298.15 \text{ K} . \quad (4.17)$$

У тих випадках розглядуваного прикладу, в яких використовуються декілька ТТН, ці декілька ТТН – однакові (значення α_i , r_i , k_i , $R_{hot,i}$ та $R_{cool,i}$ для всіх цих ТТН – однакові) і також для всіх цих ТТН сила струму, який через них протікає, I_i – однакова.

Припустимо, що для реалізації досліджуваного процесу згідно із схемою рис. 3 [1] є ТТН з відомими заданими параметрами, наприклад, такими, які наведені в таблиці 4.1 для 1-го або 2-го або 5-го випадків розглядуваного прикладу досліджуваного способу тепломасообміну. Також задані фіксовані температура $T_{1,n}^{PP}$ та різниця температур $\Delta T_1^{PP} = \Delta T_{hot}^{PP} = 5 \text{ K}$ (4.16). Теплоємнісні витрати PP при цьому можуть змінюватися (не є фіксованими). Приклади результатів розрахунків для таких випадків представлені в таблиці 4.1 (1-й, 2-й та 5-й випадки) та на рисунках 4.1 - 4.6 (для вихідних даних, які відповідають 1-му та 2-му випадкам в таблиці 4.1).

Таблиця 4.1

Вихідні дані та деякі результати відповідних оціночних розрахунків ефективності досліджуваного способу тепломасообміну з використанням ТТН для випадку нагрівання РР у її вхідному потоці всіма окремо взятими ТТН (згідно з рис. 3 [1]; згідно з припущеннями 1, 2, 4-7 [1]; $T_{1,0}^{PP} = 298.15 \text{ K}$)

№ випадку розглядуваного прикладу	Загальна кількість ТТН n	Термоелектрична добротність термоелементів кожного окремо взятого i -го ТТН z_i	Сумарний диференціальний коефіцієнт Зесбека матеріалу (віток) термоелементів кожного окремо взятого i -го ТТН α_i	Сумарний електричний опір термоелементів кожного окремо взятого i -го ТТН r_i	Сумарна теплопровідність віток термоелементів кожного окремо взятого i -го ТТН k_i	Сила струму, який протікає через кожен термоелемент кожного окремо взятого i -го ТТН I_i	Сумарний опір теплопередачі від тепловідділюючих спайів термоелементів кожного окремо взятого i -го ТТН до РР $R_{hot,i}$	Сумарний опір теплопередачі від РР до теплопоглинаючих спайів термоелементів кожного окремо взятого i -го ТТН $R_{cool,i}$	Теплоємнісні витрати РР V_C^{PP}	Температура РР у положенні 1.п $T_{1,n}^{PP}$	Температура РР у положенні 2.п $T_{2,n}^{PP}$	Перепад температур на термоелементах n -го ТТН ΔT_n^{TE}	Опалювальний коефіцієнт термоелементів n -го ТТН μ_n^{TE}	Показник енергетичної ефективності досліджуваного процесу ω_{hot}
l	n	$1/\text{K}$	B	Om	BT/K	A	K/BT	K/BT	BT/K	K	K	K		
1 ⁽¹⁾	1	0.0026	0.048	2.6	0.34	0.2422	0.1	0.1	0.3917	303.15	303.15	4.8377	9.379 ⁽¹⁾	9.379 ⁽¹⁾
2 ⁽¹⁾	1	0.0026	0.048	1.3	0.68	0.4749	0.1	0.1	0.7185	303.15	303.15	5.1074	8.77 ⁽¹⁾	8.77 ⁽¹⁾
3 ⁽²⁾	1	0.0026	0.048	3.082	0.287	0.2245	0.1	0.1	0.3917	303.15	303.15	4.8411	9.436 ⁽²⁾	9.436 ⁽²⁾
4 ⁽²⁾	1	0.0026	0.048	1.783	0.496	0.4106	0.1	0.1	0.7185	303.15	303.15	5.1197	8.951 ⁽²⁾	8.951 ⁽²⁾
5 ⁽¹⁾	1	0.0026	0.048	2.6	0.34	0.2913	0.1	0.1	0.4755	303.15	302.15	5.8103	7.874 ⁽¹⁾	7.874 ⁽¹⁾
6 ⁽²⁾	1	0.0026	0.048	3.692	0.239	0.2227	0.1	0.1	0.3917	303.15	302.15	5.7432	8.013 ⁽²⁾	8.013 ⁽²⁾
7 ⁽²⁾	2	0.0026	0.048	3.077	0.287	0.1153	0.1	0.1	0.3917	303.15	303.15	2.5301	17.7	17.923 ⁽²⁾
8	1	0.0027	0.048	1.008	0.847	0.403	0.1	0.1	0.3917	303.15	303.15	4.7153	7.682	7.682
9	2	0.0027	0.048	1.008	0.847	0.2079	0.1	0.1	0.3917	303.15	303.15	2.4649	14.1	14.443
10	8	0.0026	0.048	3.232	0.274	0.0288	0.1	0.1	0.3917	303.15	303.15	0.6555	67.236	68.748

⁽¹⁾ значення V_C^{PP} підібране і вказане таке, що при цьому досягається максимальне значення ω_{hot} ;

⁽²⁾ значення r_i (та k_i) підібране і вказане таке, що при цьому досягається максимальне значення ω_{hot} .

Тепер припустимо, що потрібно реалізувати досліджуваний процес згідно із схемою рис. 3 [1], для якого задані фіксована температура $T_{1,n}^{PP}$, фіксована різниця температур $\Delta T_1^{PP} = \Delta T_{hot}^{PP} = 5 \text{ K}$ (4.16), фіксовані теплоємнісні витрати РР, фіксована термоелектрична

добротність термоелементів кожного окремо взятого i -го ТТН z_i та фіксований сумарний диференціальний коефіцієнт Зеєбека матеріалу (віток) термоелементів кожного окремо взятого i -го ТТН, наприклад, такі, які наведені в таблиці 4.1 для 3-го або 4-го або 6-го або 7-го випадків розглядуваного прикладу досліджуваного способу тепломасообміну. В той же час значення r_i та відповідно k_i не є фіксованими і можуть підбиратися (розраховуватися) для досягнення максимального значення ω_{hot} . Приклади результатів розрахунків для таких випадків представлені в таблиці 4.1 (3-й, 4-й, 6-й та 7-й випадки) та на рис. 4.7 (для вихідних даних, які відповідають 3-му та 7-му випадкам в таблиці 4.1; на рис. 4.7 наведені, зокрема, деякі результати розрахунків, яких немає в таблиці 4.1).

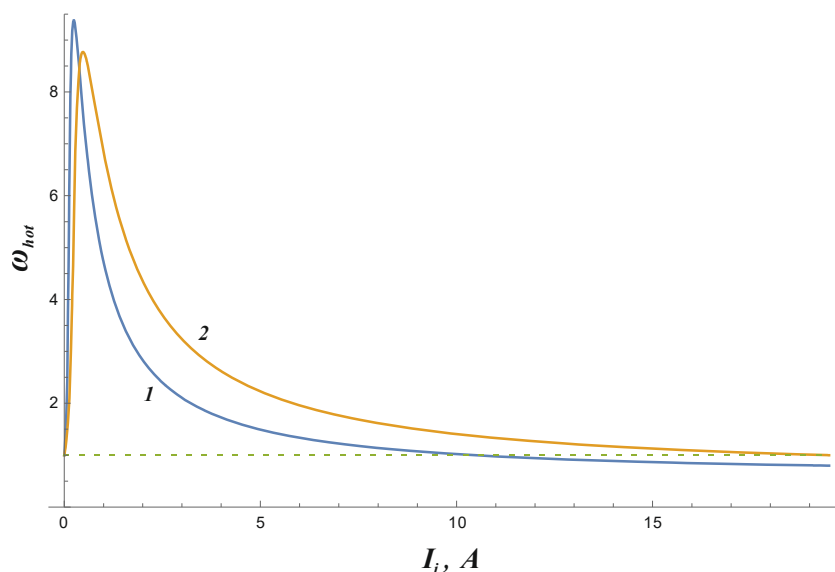


Рис. 4.1. Графіки залежності ω_{hot} від I_i розглядуваного прикладу досліджуваного процесу для вихідних даних, які відповідають 1-му та 2-му випадкам в таблиці 4.1 ($\Delta T_{hot}^{PP} = const = 5\text{ K}$, $V_C^{PP} \neq const$): 1 – для вихідних даних 1-го випадку з таблиці 4.1, 2 – для вихідних даних 2-го випадку з таблиці 4.1.

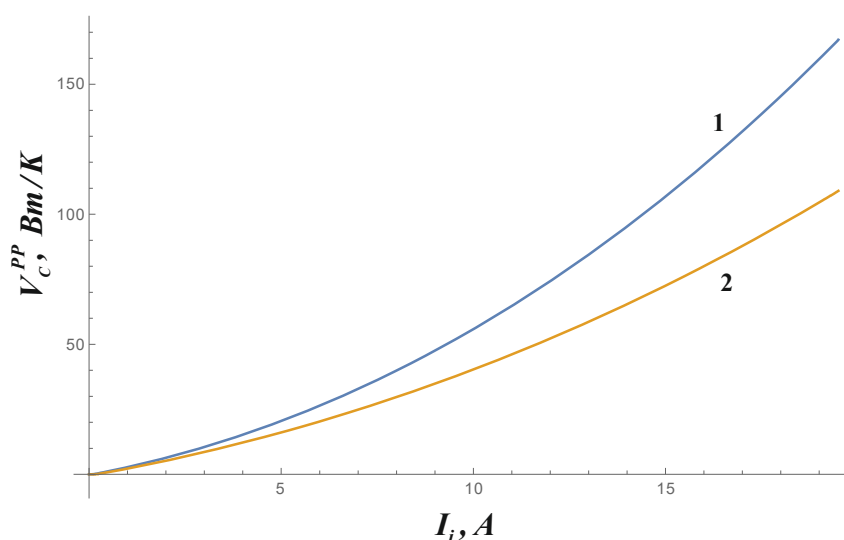


Рис. 4.2. Графіки залежності V_C^{PP} від I_i розглядуваного прикладу досліджуваного процесу для вихідних даних, які відповідають 1-му та 2-му випадкам в таблиці 4.1 ($\Delta T_{hot}^{PP} = const = 5\text{ K}$): 1 – для вихідних даних 1-го випадку з таблиці 4.1, 2 – для вихідних даних 2-го випадку з таблиці 4.1.

Для 8-го, 9-го та 10-го випадків розглядуваного прикладу досліджуваного способу теплообміну згідно з таблицею 4.1 оптимізація не здійснювалася.

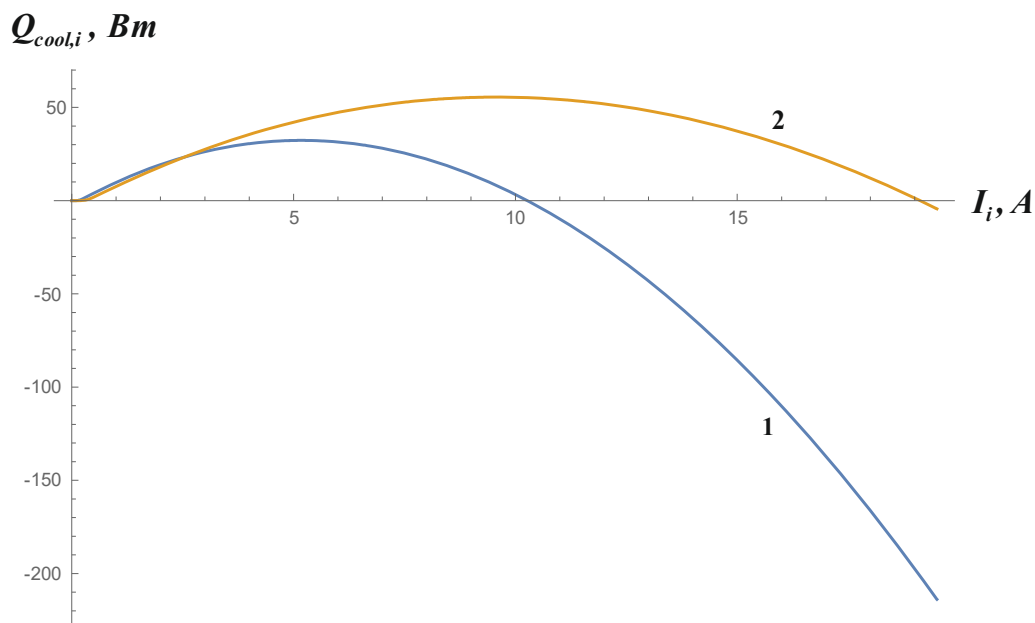


Рис. 4.3. Графіки залежності теплового потоку від PP до теплопоглинальних спайів термоелементів i -го ТТН $Q_{cool,i}$ від I_i розглядуваного прикладу досліджуваного процесу для вихідних даних, які відповідають 1-му та 2-му випадкам в таблиці 4.1 ($\Delta T_{hot}^{PP} = const = 5\text{ K}$, $V_C^{PP} \neq const$): 1 – для вихідних даних 1-го випадку з таблиці 4.1, 2 – для вихідних даних 2-го випадку з таблиці 4.1.

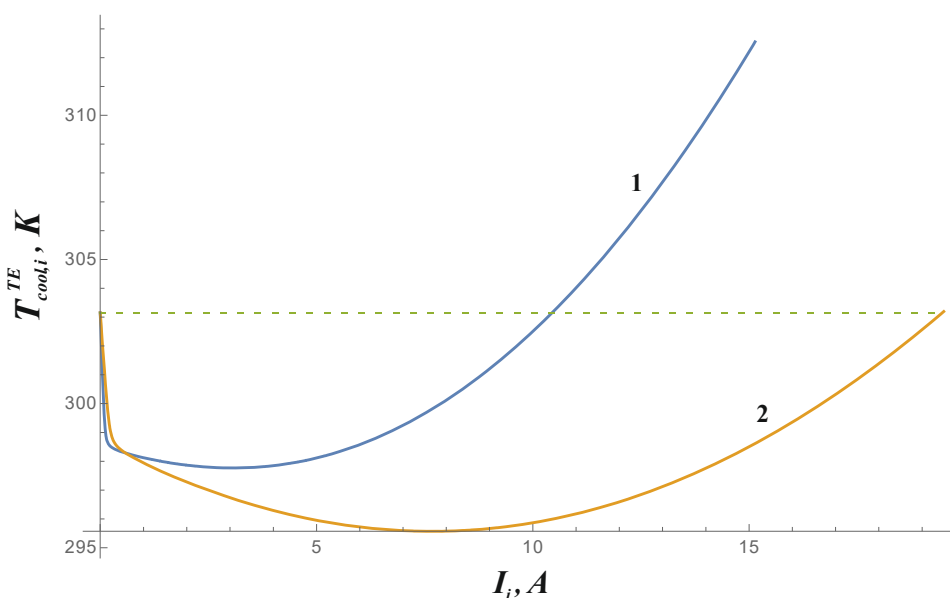


Рис. 4.4. Графіки залежності $T_{cool,i}^{TE}$ від I_i розглядуваного прикладу досліджуваного процесу для вихідних даних, які відповідають 1-му та 2-му випадкам в таблиці 4.1 ($\Delta T_{hot}^{PP} = const = 5\text{ K}$, $V_C^{PP} \neq const$): 1 – для вихідних даних 1-го випадку з таблиці 4.1, 2 – для вихідних даних 2-го випадку з таблиці 4.1.

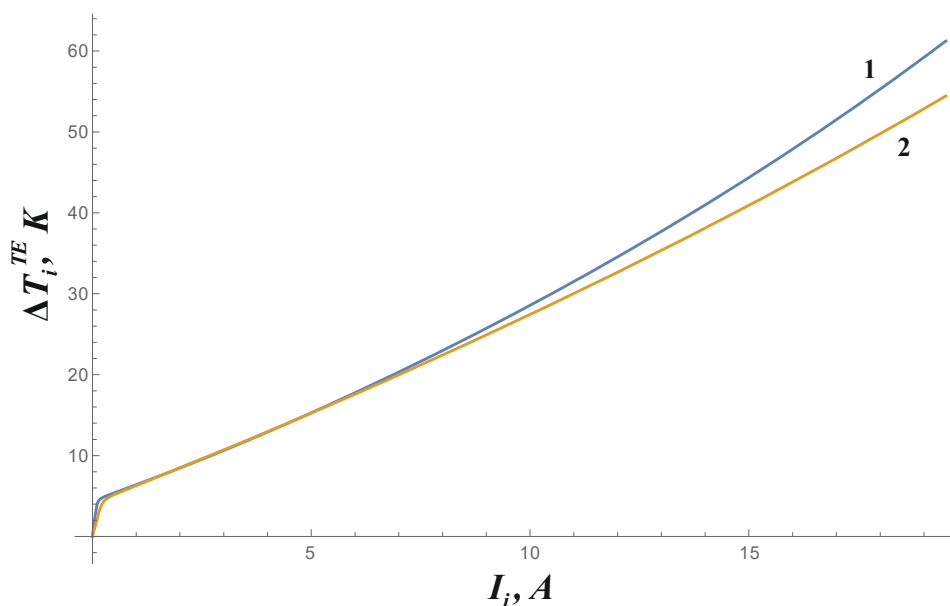


Рис. 4.5. Графіки залежності ΔT_i^{TE} від I_i розглянутого прикладу досліджуваного процесу для вихідних даних, які відповідають 1-му та 2-му випадкам в таблиці 4.1 ($\Delta T_{hot}^{PP} = const = 5 K$, $V_C^{PP} \neq const$): 1 – для вихідних даних 1-го випадку з таблиці 4.1, 2 – для вихідних даних 2-го випадку з таблиці 4.1.

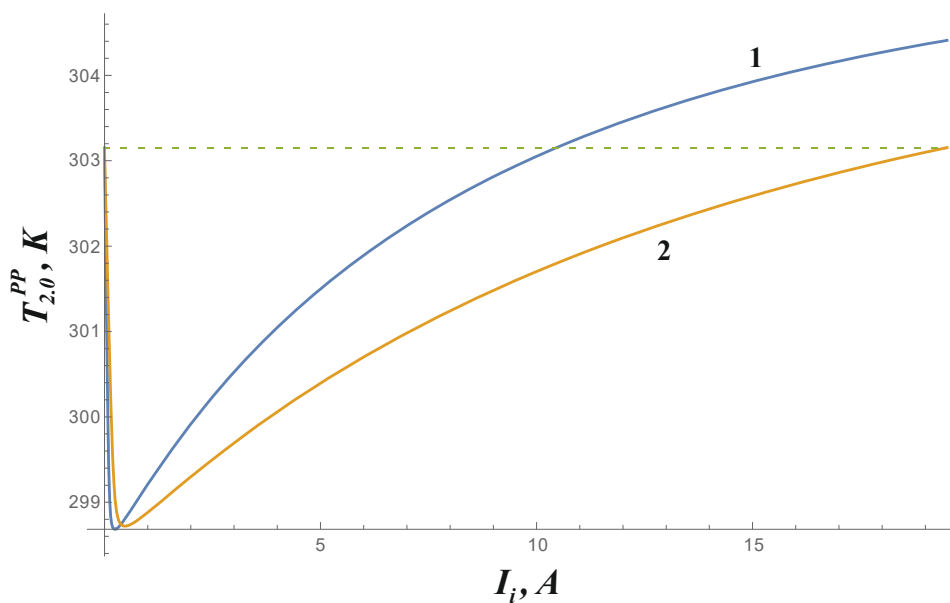


Рис. 4.6. Графіки залежності температури PP на виході відповідно до схеми рис. 3 [1] $T_{2,0}^{PP}$ від I_i розглянутого прикладу досліджуваного процесу для вихідних даних, які відповідають 1-му та 2-му випадкам в таблиці 4.1 ($\Delta T_{hot}^{PP} = const = 5 K$, $V_C^{PP} \neq const$): 1 – для вихідних даних 1-го випадку з таблиці 4.1, 2 – для вихідних даних 2-го випадку з таблиці 4.1.

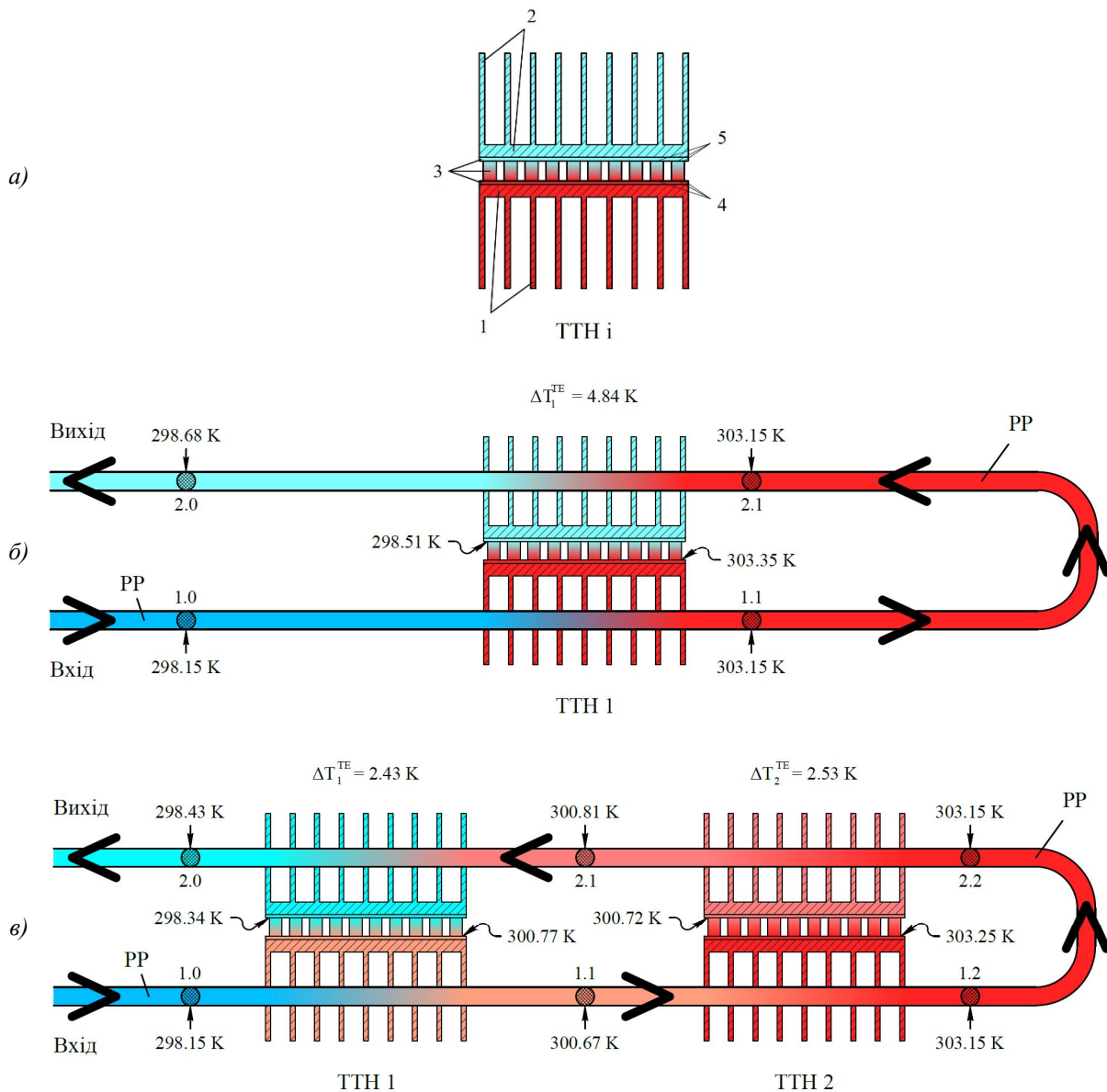


Рис. 4.7. Рисунок, який ілюструє результати розрахунків для 3-го та 7-го випадків розглядуваного прикладу досліджуваного способу тепломасообміну (згідно з таблицею 4.1): а) спрощена схема окремого взятого i -го ТТН: 1 – тепловідляючий теплообмінник, 2 – теплопоглинальний теплообмінник, 3 – термоелектричний модуль, 4 – розташування тепловідляючих спайів термоелементів ТТН, 5 – розташування теплопоглинальних спайів термоелементів ТТН; б) спрощена схема 3-го випадку розглядуваного прикладу досліджуваного процесу з деякими відповідними результатами розрахунків: 1.0, 1.1, 2.1, 2.0 – послідовні положення РР у процесі її руху (1.0 – безпосередньо перед ТК РР з тепловідляючою (1-ю) ТЧ ТТН 1, 1.1 – одразу ж після ТК РР з тепловідляючою (1-ю) ТЧ ТТН 1, 2.1 – безпосередньо перед ТК РР з теплопоглинальною (2-ю) ТЧ ТТН 1, 2.0 – одразу ж після ТК РР з теплопоглинальною (2-ю) ТЧ ТТН 1; в) спрощена схема 7-го випадку розглядуваного прикладу досліджуваного процесу з деякими відповідними результатами розрахунків: 1.0, 1.1, 1.2, 2.2, 2.1, 2.0 – послідовні положення РР у процесі її руху (1.0 – безпосередньо перед ТК РР з тепловідляючою (1-ю) ТЧ ТТН 1, 1.1 – одразу ж після ТК РР з тепловідляючою (1-ю) ТЧ ТТН 1, 1.2 – одразу ж після ТК РР з тепловідляючою (1-ю) ТЧ ТТН 2, 2.2 – безпосередньо перед ТК РР з теплопоглинальною (2-ю) ТЧ ТТН 2, 2.1 – одразу ж після ТК РР з теплопоглинальною (2-ю) ТЧ ТТН 2, 2.0 – одразу ж після ТК РР з теплопоглинальною (2-ю) ТЧ ТТН 1.

Висновки

1. Представлена теоретична модель для оцінки ефективності використання досліджуваного способу тепломасообміну для випадку нагрівання РР у її вхідному потоці всіма окремо взятими ТТН. Наведені математичні вирази для відповідних оціночних розрахунків та приклади результатів таких розрахунків.
2. Енергоефективність досліджуваного процесу може залежати від його особливостей, від кількості ТТН, що застосовуються в процесі та від параметрів термоелементів ТТН.
3. Для прийняття рішень стосовно практичних застосувань досліджуваного способу тепломасообміну можуть знадобитися подальші теоретичні та/або експериментальні дослідження.

Література

1. Kshevetsky O.S. (2017). Estimation of the efficiency of partial case of heat and mass transfer processes between heat pumps and moving substance, part 1. *J. Thermoelectricity*, 6, 39 – 55.
2. Kshevetsky O.S. (2018). Estimation of the efficiency of partial case of heat and mass transfer processes between heat pumps and moving substance, part 2. *J. Thermoelectricity*, 2, 56 – 68.
3. Kshevetsky O.S., Orletskyi O.V. (2019). Estimation of the efficiency of partial case of heat and mass transfer processes between heat pumps and moving substance, part 3. *J. Thermoelectricity*, 4, 40 – 53.
4. Kshevetsky O.S. (2019). About some of the possibilities of using heat pumps in processes that involve the movement of substance. *Thermophysics and Thermal Power Engineering*, 41 (3), 70 – 76. <https://doi.org/https://doi.org/10.31472/ttpe.3.2019.10>
5. Kshevetsky O.S. (2017). On the possibility of increasing the energy efficiency of heat and mass transfer processes that involve heating and cooling of moving matter. *Chemical Technology and Engineering: collection of abstracts of International Scientific and Practical Conference* (June 26 – 30, 2017, Lviv). Lviv: Lvivska Politechnica Publ., 96 – 97.
6. Кшевецький О.С. Патент UA №118972, МПК (2006) F26B 9/06 (2006.01), B01J 8/00, F26B 9/00 на винахід «Спосіб тепломасообміну між рухомою речовиною і тепловими насосами», 10.04.2019, Бюл. №7.
7. Anatyshuk L.I. (2005). *Thermoelectricity. Vol. 2. Thermoelectric Power Converters*. Kyiv, Chernivtsi, Institute of Thermoelectricity, 2005. 348 p.
8. Anatyshuk L.I., Prybyla A.V. (2016). Comparative analysis of thermoelectric and compression heat pumps for individual air conditioners. *J. Thermoelectricity*, 2, 33 – 42.
9. Cherkez R. (2012). Theoretical studies on the efficiency of air conditioner based on permeable thermoelectric converter. *Applied Thermal Engineering*, 38, 7 – 13. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2012.01.012>
10. Anatyshuk L.I. and Cherkez R.G. (2012). Energy potential of permeable segmented thermoelements in cooling mode. *Journal of Electronic Materials*, 41 (6), 1115 – 1119. DOI: [10.1007/s11664-012-1946-4](https://doi.org/10.1007/s11664-012-1946-4)
11. Prybyla A.V. and Cherkez R.G. (2012). Effect of heat-exchange systems on the efficiency of thermoelectric devices. *AIP Conf. Proc.* 1449, 443, 443 – 446; doi: <http://dx.doi.org/10.1063/1.4731591>

Надійшла до редакції: 15.11.2023.

Kshevetsky O.S., Cand. Sc (Phys-Math) ¹

Cherkez R.G., DSc (Phys-Math) ^{1,2}

Mazar Yu.I. ¹

¹ Yuriy Fedkovych Chernivtsi National University, 2 Kotsiubynskiyi str.,
Chernivtsi, 58000, Ukraine;

² Institute of Thermoelectricity of the NAS and MES of Ukraine, 1 Nauky str.,
Chernivtsi, 58029, Ukraine
e-mail: anatykh@gmail.com

ESTIMATION OF THE EFFICIENCY OF PARTIAL CASE OF HEAT AND MASS TRANSFER PROCESSES BETWEEN HEAT PUMPS AND MOVING SUBSTANCE, PART 4

A theoretical model is presented for estimating the efficiency of a partial case of processes in which there is thermal contact of a moving substance (or at least part of this moving substance) with the heat-absorbing and heat-releasing heat-exchange parts of at least two heat pumps for the case of heating the moving substance in its input flow by all individual heat pumps. Mathematical expressions for the corresponding estimation calculations and examples of the results of such calculations are presented.

Key words: heat pump, moving substance, heat and mass transfer, efficiency, energy efficiency, thermoelectric heat pump, thermoelements.

References

1. Kshevetsky O.S. (2017). Estimation of the efficiency of partial case of heat and mass transfer processes between heat pumps and moving substance, part 1. *J. Thermoelectricity*, 6, 39 – 55.
2. Kshevetsky O.S. (2018). Estimation of the efficiency of partial case of heat and mass transfer processes between heat pumps and moving substance, part 2. *J. Thermoelectricity*, 2, 56 – 68.
3. Kshevetsky O.S., Orletskiy O.V. (2019). Estimation of the efficiency of partial case of heat and mass transfer processes between heat pumps and moving substance, part 3. *J. Thermoelectricity*, 4, 40 – 53.
4. Kshevetsky O.S. (2019). About some of the possibilities of using heat pumps in processes that involve the movement of substance. *Thermophysics and Thermal Power Engineering*, 41 (3), 70 – 76. <https://doi.org/https://doi.org/10.31472/ttpe.3.2019.10>
5. Kshevetsky O.S. (2017). On the possibility of increasing the energy efficiency of heat and mass transfer processes that involve heating and cooling of moving matter. *Chemical Technology and Engineering: collection of abstracts of International Scientific and Practical Conference* (June 26 – 30, 2017, Lviv). Lviv: Lvivska Politechnica Publ., 96 – 97.
6. *Patent of Ukraine №118972*. O.S. Kshevetsky (2019). Method of heat and mass exchange between movable substance and heat pumps, Bul. №7.
7. Anatyshuk L.I. (2005). *Thermoelectricity. Vol. 2. Thermoelectric Power Converters*. Kyiv, Chernivtsi, Institute of Thermoelectricity, 2005. 348 p.

8. Anatyshuk L.I., Prybyla A.V. (2016). Comparative analysis of thermoelectric and compression heat pumps for individual air conditioners. *J. Thermoelectricity*, 2, 33 – 42.
9. Cherkez R. (2012). Theoretical studies on the efficiency of air conditioner based on permeable thermoelectric converter. *Applied Thermal Engineering*, 38, 7 – 13. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2012.01.012>
10. Anatyshuk L.I. and Cherkez R.G. (2012). Energy potential of permeable segmented thermoelements in cooling mode. *Journal of Electronic Materials*, 41 (6), 1115 – 1119. DOI: [10.1007/s11664-012-1946-4](https://doi.org/10.1007/s11664-012-1946-4)
11. Prybyla A.V. and Cherkez R.G. (2012). Effect of heat-exchange systems on the efficiency of thermoelectric devices. *AIP Conf. Proc.* 1449, 443, 443 – 446; doi: <http://dx.doi.org/10.1063/1.4731591>

Submitted: 15.11.2023.

ПРАВИЛА ОФОРМЛЕННЯ СТАТТІ

До опублікування у фаховому журналі приймаються наукові праці, які ніколи не друкувалися раніше. Стаття має бути написана на актуальну тему, містити результати глибокого наукового дослідження, новизну та обґрунтування наукових висновків відповідно до мети статті (поставленого завдання).

Матеріали, що публікуються в журналу, підлягають внутрішньому та зовнішньому рецензуванню, яке здійснюють члени редакційної колегії та міжнародної редакційної ради журналу або фахівці відповідної галузі. Рецензування проводиться конфіденційно, У разі негативної рецензії чи наявності суттєвих зауважень стаття може бути відхилена або повернута авторові (авторам) на доопрацювання. У випадку, коли автор (автори) не погоджується(ються) з думкою рецензента, за рішення редакційної колегії може бути проведене додаткове незалежне рецензування. Після внесення автором змін відповідно до зауважень рецензента статті підписується до друку.

Редакційна колегія має право на відмову у публікації рукописів, що містять опубліковані раніше дані, а також матеріалів, які не відповідають профілю журналу або матеріалів досліджень, що були проведені з порушенням етичних норм (наприклад, конфлікти між авторами чи між авторами і організацією, плагіат і т. ін.). Редакційна колегія журналу залишає за собою право редагувати та скорочувати рукописи без порушення авторського змісту. Відхилені рукописи авторам не повертаються.

Подання рукопису до журналу

Рукопис статті подається до редакції журналу в паперовому варіанті у двох примірниках та в електронному вигляді на електронному носії (диск, флешка). Електронний варіант статті повинен повністю відповідати паперовому варіанту. Рукопис має бути підписаний всіма співавторами або відповідальним представником.

В окремих випадках допускається замість електронного носія (диск, флешка) направляти статтю електронною поштою.

Рукописи подаються англійською мовою для англійськомовних авторів. Для російськомовних та україномовних авторів - англійською мовою і, відповідно, російською чи українською. Формат сторінок А4. Кількість сторінок – не більше 15 (разом з літературою та розширеними анотаціями). За узгодженням з редакцією число сторінок може бути збільшено.

До рукопису додається:

- 1.Офіційний лист-направлення, підписаний керівником установи, де виконувалась робота.
2. Ліцензійний договір про передачу авторського права (форму договору можна отримати в редакції журналу або завантажити з сайту журналу – Договір.pdf). Ліцензійний договір набуває чинності після прийняття статті до друку. Підписання ліцензійного договору автором(ами) означає, що вони ознайомлені і згодні з умовами договору.
3. Відомості про кожного з авторів – прізвище, ім'я, по-батькові повністю, посада, місце роботи, вчене звання, вчена ступінь, контактна інформація (телефон, адреса електронної пошти), код ORCID (за наявності). Відомості про авторів подаються:
авторами з України трьома мовами – українською, російською та англійською;
авторами з країн СНД двома мовами – російською та англійською;
авторами з далекого зарубіжжя – англійською мовою.
4. Носій інформації з текстом статті, рисунками, таблицями, відомостями про авторів в електронному вигляді.
5. Кольорова фотографія автора(ів). Чорно-білі фотографії редакція журналу не приймає. При числі авторів більше двох їх фотографії не наводяться.

Вимоги до оформлення статті

Стаття має бути структурована за такими розділами:

- *Вступ*. Містить постановку проблеми, актуальність обраної теми, аналіз останніх досліджень і публікацій, мета і завдання.

- *Виклад основного матеріалу* дослідження і отриманих результатів.

- *Висновки*, де підведені підсумки роботи і перспективи подальших досліджень у цьому напрямі.

- *Список використаної літератури*.

Перша сторінка статті містить інформацію:

1. у верхньому лівому куті – індекс УДК (для авторів з України та країн СНД);
2. прізвище(а) та ініціали, вчена ступінь та вчене звання автора(ів);
3. назва установи, де працює автор(и); поштова адреса, номер телефону, адреса електронної пошти автора(ів);
4. назва статті;
5. анотація до статті – не більше 1 800 знаків. Анотація повинна відображати послідовну логіку опису результатів та описувати основні цілі дослідження, підсумовувати найбільш значимі результати;
6. ключові слова – не більше 8-ми слів.

Текст статті друкується шрифтом Times New Roman розміром 11 пт, міжрядковий інтервал 1.2 на папері формату А4, вирівнювання по ширині. У статті не повинно бути переносів слів.

Параметри сторінки: «дзеркальні поля» верхнє поле – 2.5 см, нижнє поле – 2.0 см, всередині – 2,0 см, ззовні – 3,0 см, від краю до колонтитула верхнього та нижнього – 1.27 см.

Графічні матеріали, фотографії подаються кольоровими, як виняток чорно – білими, у форматах .orj чи .cdr, допускається у форматах .jpg чи .tif. За бажанням автора таблиці і частина тексту також можуть бути кольоровими.

Рисунки друкуються на окремих сторінках. Текст на рисунках повинен бути виконаний шрифтом 10 пт. На графіках одиниці виміру вказуються через кому. Рисунки нумеруються в порядку їх розташування в тексті, частини рисунків нумеруються літерами – а, б, .. На звороті рисунка олівцем пишеться назва статті, автор(автори), номер рисунка. Скановані рисунки і графіки вставляти не допускається.

Таблиці подаються на окремих сторінках та повинні бути виконані з використанням табличного редактора MSWord. Використання символів псевдографіки для оформлення таблиць недопустиме.

Формули необхідно набирати у редакторах формул Equation або MatType. Статті з формулами, вписаними від руки, до друку не приймаються. Необхідно давати визначення (дефініцію) величин, які вперше вживаються у тексті, а далі користуватись відповідним терміном.

Підписи до рисунків і таблиць друкуються в рукописі після списку літератури.

Список використаних літературних джерел наводиться у кінці статті. Посилання на літературні джерела нумеруються послідовно в порядку їх цитування у тексті статті. Посилання на неопубліковані та незавершені роботи недопустимі.

Увага! У зв'язку із включенням журналу до міжнародних бібліографічно-реферативних баз даних, список літератури має складатися з двох блоків: ЛІТЕРАТУРА і REFERENCES (ця вимога діє і для англomовних статей):

ЛІТЕРАТУРА – джерела мовою оригіналу, оформлені відповідно до українського стандарту бібліографічного опису ДСТУ 8302:2015. За допомогою VAK.in.ua (<http://vak.in.ua>) Ви можете

автоматично, швидко і легко оформити Ваш «Список використаних джерел» відповідно до вимог Державної атестаційної комісії (ДАК) України та оформити посилання на наукові джерела в Україні зрозуміло та уніфіковано. У цьому порталі полегшено процедури оформлення наукових джерел при написанні Ваших публікацій, дисертацій та інших наукових робіт.

REFERENCES – той же список літератури, транслітерований в романському алфавіті (рекомендації за міжнародним бібліографічним стандартом APA-2010, правила до оформлення транслітерованого списку літератури References на сайті <http://www.dse.org.ua>, розділ для авторів).

Для пришвидшення публікації статті просимо дотримуватись наступних правил:

- У верхньому лівому куті першої сторінки статті – індекс УДК;
- ініціали та прізвище авторів;
- науковий ступінь, учене звання;

з нового рядка шрифтом Times New Roman розміром 12 пт, міжрядковий інтервал 1.2 вирівнювання по центру;

- назва організації, адреса (вулиця, місто, індекс, країна), електронна адреса авторів;

з нового рядка на 1 см нижче ініціалів та прізвища авторів шрифтом Times New Roman розміром 11 пт, міжрядковий інтервал 1.2 вирівнювання по центру;

○ назва статті розміщується на 1 см нижче назви організації, заголовними буквами напівжирним шрифтом New Roman розмір 12 пт, міжрядковий інтервал 1.2 вирівнювання по центру. Назва статті має бути конкретною і по можливості короткою;

- анотація розміщується на 1 см нижче назви статті шрифтом Times New Roman розміром 10 пт, курсивом, міжрядковий інтервал 1.2 вирівнювання по ширині українською чи російською (для україномовних та російськомовних авторів відповідно) та англійською мовами;

- ключові слова розміщуються нижче анотації шрифтом Times New Roman розміром 10 пт, міжрядковий інтервал 1.2 вирівнювання по ширині. Мова ключових слів відповідає мові анотації. Заголовок «Ключові слова» - шрифт Times New Roman, розмір 10 пт, напівжирний;

- основний текст статті розміщується на 1 см нижче анотації з абзацу 1 см, шрифт Times New Roman, розмір 11 пт, міжрядковий інтервал 1,2 вирівнювання по ширині;

формули набирають у редакторі формул шрифтами: Symbol, Times New Roman. Розмір шрифтів: «звичайний» - 12 пт, «крупний індекс» - 7 пт, «дрібний індекс» - 5 пт, «крупний символ» - 18 пт, «дрібний символ» - 12 пт). Формула розміщується по тексту, вирівнюється по центру і не повинна займати більше 5/6 ширини рядка, нумерація формул у круглих дужках справа;

- розмірності всіх величин, що використовуються в статті, подаються в системі СІ, використовувані символи повинні бути пояснені;

- рисунки розміщуються по тексту. Рисунки та фотографії повинні бути чіткими і контрастними; осі графіків - паралельними до країв листка, усуваючи тим самим можливість появи зрушення кутів при масштабуванні; рисунки у журнал подаються кольоровими, чорно-білі - редакція журналу не приймає;

- таблиці розміщують по тексту. Ширина таблиці повинна бути на 1 см менша ширини рядка. Над таблицею вказують її порядковий номер, вирівнювання по правому краю. Нумерація таблиць по всьому тексту статті наскрізна. Назва таблиці розміщується під її номером, вирівнювання по центру;

• список літератури наводять у кінці статті. Посилання на літературу вказують за текстом в квадратних дужках. Послідовність джерел у списку літератури має відповідати порядку їх згадування в тексті. Нижче наведені приклади різних типів посилань на літературу.

Приклади оформлення посилань на літературні джерела для ЛІТЕРАТУРИ

Статті в журналах

Анатичук Л.І., Михайловський В.Я., Максимук М.В., Андрусак І.С. Експериментальні дослідження термоелектричного автомобільного передпускового нагрівача на дизельному паливі. *Термоелектрика*. 2016. №4. С.84–94.

Книги

Анатичук Л.І. *Термоелементи и термоэлектрические устройства. Справочник*. Киев, Наукова думка, 1979. 768 с.

Патенти

Патент України № 85293. Анатичук Л.І., Лусте О.Я., Ніцович О.В. Термоелемент

Матеріали конференцій

Лисько В.В. *Современное состояние и ожидаемый прогресс в метрологии термоэлектрических материалов*. Матеріали XVII Міжнародного форуму по термоелектричеству (14-18 мая 2017, г. Белфаст), Черновці, 2017. 64 с.

Автореферати дисертацій

Кобілянський Р.Р. *Термоелектричні прилади для лікування захворювань шкіри*.: автореф. дис. фіз.-мат. наук. Чернівці, 2011. 20 с.

Приклади оформлення посилань на літературні джерела для REFERENCES

Статті в журналах

Gorskiy P.V. (2015). Ob usloviakh vysokoi dobrotnosti i metodika poiska perpektivny sverhreshetochny termoelektricheskikh materialov [On the conditions of high figure of merit and methods of search for promising superlattice thermoelectric materials]. *Termoelektrichestvo - J.Thermoelectricity*, 3, 5 – 14 [in Russian].

Книги

Anatychuk L.I. (2003). *Thermoelectricity. Vol.2. Thermoelectric power converters*. Kyiv, Chernivtsi: Institute of Thermoelectricity.

Патенти

Patent of Ukraine № 85293. Anatychuk L. I., Luste O.Ya., Nitzovych O.V. Thermoelemens [In Ukrainian].

Матеріали конференцій

Rifert V.G.. Intensification of heat exchange at condensation and evaporation of liquid in 5 flowing-down films. In: *Proc. of the 9th International Conference Heat Transfer*. May 20-25, 1990, Israel.

Автореферати дисертацій

Mashukov A.O. *Efficiency hospital state of rehabilitation of patients with color cancer*. Phd (Med.) Odesa, 2011 [In Ukrainian].

